194

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE
DE PARIS–SUD

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(Mention Sciences)

par

Madame BEETZ–CUYPERS Jacqueline

OPTIMISATION D'UNE METHODE D'ANALYSE PAR ACTIVATION APPLICATION AU DOSAGE DES IMPURETES DANS L'ALUMINIUM ET LA CALCITE

Soutenue le 1976 devant la Commission d'Examen

MM. A. MICHEL : *Président*

CIZERON
F. GIRARDI
Ph. ALBERT
N. DESCHAMPS
: *Examinateurs*

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS–SUD

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(Mention Sciences)

par

Madame BEETZ–CUYPERS Jacqueline

OPTIMISATION D'UNE METHODE D'ANALYSE PAR ACTIVATION APPLICATION AU DOSAGE DES IMPURETES DANS L'ALUMINIUM ET LA CALCITE

Soutenue le 1976 devant la Commission d'Examen

MM.	A. MICHEL	:	*Président*
	CIZERON F. GIRARDI Ph. ALBERT N. DESCHAMPS	:	*Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Nous prions Monsieur le Professeur André MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de recevoir l'expression de notre respectueuse reconnaissance pour avoir accepté la direction de notre travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur CIZERON de l'Université de Paris-Sud, de nous avoir fait l'honneur de participer à notre jury de thèse.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur GIRARDI qui nous aaccueillis dans son laboratoire. Sa longue expérience ainsi que les directives judicieuses et les encouragements qu'il nous a prodigués, nous ont permis de réaliser ce travail.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur Philippe ALBERT, Directeur des Recherches du service du Cyclotron d'Orléans, qui a guidé nos premiers pas dans le domaine de l'analyse par activation et qui a donné l'orientation de nos recherches, pour l'intérêt constant et bienveillant qu'il nous a toujours témoigné.

Nous sommes heureux d'exprimer toute notre reconnaissance à Monsieur Norbert DESCHAMPS, Sous-Directeur C.N.R.S. du Laboratoire Pierre-Sue, pour son aide efficace, ses suggestions et ses nombreux conseils qui nous ont été très précieux et indispensables pour mener à bien ce travail.

Tous nos remerciements vont également à Madame CLEYRERGUE, Monsieur G. REVEL, Maître de Recherches au C.N.R.S., à nos collègues du Laboratoire, G.P. GUZZI, F. MOUSTY, R. PIETRA, C. BIGLIOCCA et à toutes les personnes qui nous ont aidés, pour leur collaboration et leur gentillesse qu'ils nous ont manifestées tout au cours de nos travaux.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Principes généraux de la méthode proposée pour l'analyse	4
I - Choix des éléments à doser	4
II - Moyens à mettre en oeuvre pour le dosage des éléments choisis	5
1) Temps d'irradiation et de décroissance	5
2) Moyens de détection	5
3) Analyse des spectres	6
4) Séparations chimiques	6
CHAPITRE II : Description et discussion des moyens utilisés	8
I - Irradiation	8
II - Détection des radioisotopes	9
III - Traitement des spectres : programme "Gretel"	10
1) Lecture des données communes à la série de spectres	11
2) Lecture des données particulières à chaque spectre	11
3) Lecture de chaque spectre	11
4) Lecture du temps écoulé depuis la fin d'irradiation (TDEC)	12
5) Routine "SMOOS"	12
6) Routine "DERIV"	12
7) Routine "FIRST"	12
8) Routine "ANALYS"	12
a) PKF	13
b) SURF : évaluation de l'aire de la surface d'un pic simple	18
c) SURF 2 : évaluation des aires de surfaces de pics formant un doublet	23

d) PRINT : calcul des concentrations 24
e) SENSIT 25
9) Traitement graphique des spectres par le système CALCOMP 25
10) Remarques 25
11) Exemple de la recherche et de l'évaluation des aires de surfaces de pics formant un doublet par le programme "Gretel" 26

IV - Séparations radiochimiques au moyen des séparateurs minéraux 29
1) Avantages et inconvénients 29
2) Constitution d'une bibliothèque d'informations 31
3) Utilisation des données contenues dans la bibliothèque 33
4) Etablissement d'un schéma de séparations chimiques 36

V - Standards et moniteurs de flux 38
1) Détermination du facteur "k" 38
2) Détermination du facteur "A" 41
3) Mesure des flux 43
4) Détermination pratique des coefficients "A" 44

CHAPITRE III : Analyse des impuretés dans l'aluminium 48

I - Choix des éléments à doser 49
II- Dosage des éléments donnant naissance à des radio-isotopes de périodes $\leq$ 3 jours 49
1) Irradiation 49
2) Mise en solution 50
3) Séparations chimiques 50
4) Traitement des spectres γ 57

III- Dosage des éléments donnant naissance à des isotopes de longues périodes 59
1) Irradiation 59
2) Mise en solution 60

3) Séparations chimiques 60

4) Traitement des spectres γ 64

IV - Résultats analytiques 65

1) Analyse des résultats obtenus pour le dosage des éléments donnant naissance à des radioisotopes de périodes $\leq$ 3 jours 65

2) Analyse des résultats obtenus pour le dosage des éléments donnant naissance à des radioisotopes de longues périodes 70

CHAPITRE IV : Etude de la calcite : dosage des impuretés donnant naissance à des radioisotopes de longues périodes 76

I - Elements à doser et types d'échantillons analysés 76

II- Irradiation

III- Mise en solution et séparations chimiques 77

1) Etablissement du schéma d'analyse 77

2) Mode opératoire 78

IV- Traitement des spectres 80

V- Résultats analytiques 81

1) Essais de reproductibilité 81

2) Examen des résultats 81

CONCLUSIONS 84

BIBLIOGRAPHIE 87

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548104_0025

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, la méthode d'analyse par activation s'est considérablement développée et est maintenant utilisée dans des domaines très divers.
Les raisons de ce développement étant multiples, nous allons en définir quelques unes.

Un grand nombre de métaux étant préparés à un haut degré de pureté (par exemple : Aluminium, Zinc, Cuivre, Zirconium, Silicium), il est nécessaire de recourir à une méthode d'analyse très sensible afin, de définir soit le degré de pureté de ces métaux par le dosage d'un grand nombre d'éléments, soit de détecter avec précision certaines impuretés présentes aux plus faibles teneurs et responsables de changements de propriétés du métal. L'analyse par activation atteignant des limites de sensibilité très basses de l'ordre du ppb tout en gardant une précision satisfaisante, semble indiquée pour traiter ce genre d'application.

Dans le domaine géologique où les problèmes sont très variés, de nombreux chercheurs s'attachent actuellement à la connaissance du comportement géochimique des éléments en traces. Ceux-ci jouent, dans les sols par exemple, un rôle important pour la physiologie des plantes et pour la prospection minérale (1). Certains éléments (p.ex. éléments de transition et terres rares) sont recherchés systématiquement dans différents types de roches et de minéraux, et un grand nombre de dosages sont à faire (2).
L'analyse par activation du fait de certaines de ses caractéristiques, peut-être une méthode spécialement bien adaptée à des analyses plus particulières. Par exemple, pour la détermination de la composition chimique des inclusions fluides dans certains cristaux, cette méthode permet d'éviter les risques de pollution au cours de l'extraction des fluides inclus et est très sensible pour les éléments généralement recherchés (3).

Dans les sciences biologiques et de l'environnement, sciences qui aujourd'hui ont pris un essort particulier, il est également devenu nécessaire de traiter un grand nombre d'échantillons.

Dans ces quelques domaines et dans bien d'autres, on constate donc une augmentation de la demande d'analyses aux très faibles teneurs et bien souvent d'analyses d'éléments qui auparavant étaient considérés comme moins importants.
L'utilisation de détecteurs à semi-conducteur et le développement de nouvelles techniques de séparations chimiques et de programmes d'ordinateur adaptés à ces séparations et au traitement des spectres gamma ont augmenté de façon très importante les moyens disponibles pour aborder et résoudre les problèmes rencontrés dans l'analyse des traces par activation.

Le laboratoire de radiochimie du Prof. Girardi au Centre Commun de Recherche des Communautés Européennes à Ispra dispose d'installations d'irradiation d'échantillons, reliées par système de transfert d'échantillons au laboratoire d'analyse, d'ensemble de comptage en spectrométrie γ (compteur Ge-Li de 43 cm^3), de systèmes de dépouillement automatique de spectres (ordinateur IBM 370/65 et LABEN 70). La technique des séparations radiochimiques sur séparateurs minéraux d'ions a été étudiée dans le laboratoire. Nous avons essayé pour la réalisation de ce travail de profiter au maximum de toutes ces facilités et de l'expérience en ces différents domaines de l'équipe Professeur Girardi afin de développer une méthodologie générale d'analyse par activation à l'aide d'un ordinateur en y associant des séparations chimiques sur séparateurs minéraux d'ions et la spectrométrie γ à haute résolution. Nous appliquerons cette méthode à l'analyse de certaines impuretés dans un métal : l'aluminium et dans un échantillon géologique: la calcite.

Dans le premier chapitre, nous exposerons brièvement les principes généraux de la méthode proposée pour l'analyse. Le second chapitre

sera consacré à la description et à la discussion des moyens utilisés pour l'irradiation des échantillons, la détection des radioisotopes, l'analyse des spectres obtenus, les séparations radiochimiques et la méthode de standardisation. Dans les chapitres III et IV, nous décrirons l'application de la méthode à l'analyse des impuretés d'une part dans l'aluminium et d'autre part dans la calcite.

CHAPITRE I

PRINCIPES GENERAUX DE LA METHODE PROPOSEE POUR L'ANALYSE

Nous allons essayer de poser quelques critères qui aideront l'analyste dans le choix de la méthode à suivre et des moyens à mettre en oeuvre au cours d'une analyse à l'aide d'un réacteur.

I. CHOIX DES ELEMENTS A DOSER

Le problème peut se poser de deux manières différentes :

a) ou l'analyste a un certain nombre d'éléments bien précis à doser et dans ce cas l'analyse se fera en fonction seulement de ces éléments

b) ou n'ayant pas d'indications spéciales, l'analyste doit faire le choix des impuretés à doser dans l'échantillon. Dans le second cas, comment peut-on faire le choix des éléments à doser ?

- on peut trouver dans des articles publiés des résultats d'analyse d'échantillons de même nature ou de nature apparentée, résultats qui donnent une idée de la nature des impuretés se trouvant dans l'échantillon.

- on commence par faire une analyse par spectrométrie γ directe de l'échantillon irradié pour connaître les radioisotopes responsables des activités prépondérantes et après séparation de ces radioisotopes, on peut faire une analyse qualitative rapide pour la recherche d'autres éléments.
  Les différents résultats obtenus orienteront l'analyste quant aux impuretés à doser dans l'échantillon.

II - MOYENS A METTRE EN OEUVRE POUR LE DOSAGE DES ELEMENTS CHOISIS

1) Temps d'irradiation et de décroissance

En raison du développement des détecteurs à haut pouvoir de résolution, il est devenu possible de réaliser un nombre grandissant de dosages d'éléments par voie purement instrumentale. De ce fait, il est important d'effectuer un choix judicieux des facteurs expérimentaux d'analyse, en particulier, du facteur " temps " : temps d'irradiation, temps de décroissance et durée de la mesure de la radioactivité afin de se mettre dans les conditions optimales pour obtenir une sensibilité et une précision de dosage maximale.
Le calcul de ces trois variables a été étudié par M. Fedoroff(4). Celui-ci a établi des formules mathématiques et présenté des résultats graphiques qui traduisent l'influence des variables "temps" de l'analyse par activation sur la sensibilité et la précision de dosage et nous n'avons pas approfondi l'étude de ces paramètres.

2) Moyens de détection

En spectrométrie γ , on utilise deux genres de détecteurs, un cristal NaI (Tl) et un détecteur au germanium-lithium, qui permettent d'obtenir un spectre gamma caractéristique du ou des radioisotopes formés. Le pouvoir de résolution assez bas inhérent au détecteur NaI (Tl) rend souvent nécessaire des séparations chimiques préliminaires quand on est en présence de plusieurs radioisotopes. Le détecteur au germanium-lithium ayant un pouvoir de résolution beaucoup plus élevé, permet d'identifier sur un même spectre un grand nombre de pics correspondant aux radioisotopes en présence. Cependant, l'efficacité de comptage plus élevée du détecteur NaI (Tl) par rapport à celui au germanium-lithium, rend l'usage du cristal NaI (Tl) indispensable quand on a à détecter un élément à très faible concentration.

3) Analyse des spectres

Pour pouvoir analyser rapidement et efficacement un spectre gamma, surtout lorsqu'il est obtenu avec un détecteur au Ge(Li), il est nécessaire de recourir à des programmes plus ou moins élaborés, qui permettront en première approximation de trouver les pics photoélectriques contenus dans le spectre, de déterminer les énergies et les surfaces correspondant à ces pics et de calculer les limites de sensibilité des éléments qui ne sont pas détectés dans le spectre.
Avant la mise au point de ces programmes, se posera le problème du choix de la méthode pour la recherche des pics en présence et de la méthode pour le traitement de ces pics. Les données d'entrée à fournir au programme dépendront de ces différentes méthodes.
La philosophie générale du programme et la forme sous laquelle sortiront les résultats finaux relatifs au spectre dépendront essentiellement de la nature et des renseignements exigés par l'analyse en cours.

4) Séparations chimiques (5)

Les critères choisis pour développer des schémas de séparations chimiques dépendant de la nature du matériau à analyser, de la sélectivité des détecteurs disponibles et sans aucun doute de la préférence de l'analyste pour l'une ou l'autre technique, ces critères varient d'un cas à l'autre.
Cependant, vu le développement de la spectrométrie à haute résolution, l'analyse de traces dans des matériaux de haute pureté, nécessite souvent après dissolution, soit quelques séparations radiochimiques afin d'éliminer les éléments responsables des activités interférentes, soit des séparations par groupes d'éléments.
Quand une plus grande sensibilité est exigée, il peut être nécessaire d'isoler les radioisotopes afin de pouvoir mesurer leur radioactivité avec des installations à faible bruit de fond.

Durant ces dernières années, les techniques radiochimiques ont subi une lente mais continuelle évolution et plusieurs procédés rapides et économiques

de séparation, sont employés en routine pour déterminer certains éléments clefs, en particulier dans les applications biologiques et de l'environnement.

Les techniques dont disposent les radiochimistes sont très variées : précipitation, extractions par solvants, échange d'ions, etc...

Une "bonne" séparation chimique devant être : sélective, reproductible, simple et rapide, le choix de la méthode de séparation sera, en pratique, imposé par un compromis entre ces différentes exigences pour un type d'analyse donné. Elle dépendra souvent, comme il a été dit précédemment, des préférences personnelles pour l'une ou l'autre méthode.
Pour notre travail, nous avons principalement étudié un type de séparations radiochimiques, basé sur l'utilisation des séparateurs minéraux en raison de l'expérience importante acquise ces dernières années dans notre laboratoire.

CHAPITRE II

DESCRIPTION ET DISCUSSION DES MOYENS UTILISES

I - IRRADIATION

L'irradiation des échantillons a été effectuée dans le réacteur "Ispra 1" du Centre Commun de Recherche des Communautés Européennes à Ispra. C'est un réacteur à eau lourde d'une puissance de 5 Mw; Le cycle de fonctionnement est d'environ 21 jours. Le laboratoire de radiochimie situé à environ 200 m du réacteur, dispose essentiellement de 3 positions d'irradiation.

a) Position PH.

Elle est constituée de 2 tubes pneumatiques PH2 et PH4.
Le chargement et le déchargement de PH4 sont effectués à partir du laboratoire.
Les caractéristiques de PH4 sont :

- flux thermique = $1,7 \times 10^{13}$ n/cm^2. sec.$^{-1}$
- flux rapide = $1,2 \times 10^{11}$ n/cm^2.sec.$^{-1}$
- le rapport cadmique pour le Co est de 60
- température = 70° - 80°
- durée d'irradiation maximale : 2 heures.

b) Position IM

Il s'agit de 6 canaux situés dans le graphite sous la cuve d'eau lourde. Ces canaux peuvent être chargés et déchargés seulement lors de l'arrêt du réacteur. Les caractéristiques qui suivent sont relatives à la position IMA1 où le flux est le plus élevé.

- flux thermique = 5×10^{12} n/cm^2. sec.$^{-1}$
- le rapport cadmique pour le Co est de 900

- température = 150°
- Pas de limite de la durée d'irradiation.

c) Position IP

Il s'agit des 6 canaux situés près des position IM.
Pour ceux-ci, le laboratoire dispose d'un système pneumatique qui permet de charger et de décharger à n'importe quel moment suivant la nécessité.

II - DETECTION DES RADIOISOTOPES

Pour le comptage de nos échantillons nous avons utilisé un détecteur au Ge(Li) de 43 cm^3. L'efficacité de comptage par rapport au pic à 1,33 MeV du ^{60}Co est 5% de l'efficacité d'un cristal NaI(Tl) de 3" sur 3", à 25 cm des détecteurs. La résolution (rapport entre la largeur du pic à mi-hauteur et l'énergie du pic) est de 3,5 KeV pour ^{60}Co à 1,33 MeV.
Le détecteur est relié à un analyseur d'impulsions du type "Laben" à 4096 canaux. Cet analyseur peut être relié à un passeur automatique d'échantillons qui permet l'acquisition continue de spectres . Ces spectres sont enregistrés sur bandes perforées qui sont ensuite traitées au centre de calcul du centre d'Ispra. Les données des bandes perforées sont transcrites sur bande magnétique à l'aide d'une unité de transformation IBM 007 Paper Tape Reader, et sont ensuite traitées par un ordinateur IBM 360/65.
Une unité enregistreuse Calcomp à haute vitesse reliée à l'ordinateur fournit les résultats graphiques des spectres.

III - TRAITEMENT DES SPECTRES (6,7,8,9,10)

Pour l'analyse et le traitement des spectres gamma enregistrés sur bandes perforées, nous avons utilisé le programme "Gretel".
Ce programme dérive du programme écrit et employé depuis 1966 au laboratoire en vue de traiter les spectres obtenus à l'aide du détecteur au Ge(Li) et a été spécialement conçu pour étudier un grand nombre d'échantillons de même type.

Le programme "Gretel" permet de traiter une série de spectres γ de divers échantillons provenant d'une irradiation commune, à l'aide d'une même bibliothèque orientée selon le type particulier des échantillons à étudier.
Les spectres γ d'une série de spectres doivent avoir été obligatoirement obtenus, à l'aide du même détecteur au Ge(Li) dans des conditions de calibration constantes, le premier spectre de la série étant le spectre d'une source permettant de déterminer les valeurs de ces constantes de calibration.

Pour chaque série, l'opérateur doit fournir les données suivantes communes à tous les spectres, c'est-à-dire : la " bibliothèque orientée", les énergies du spectre étalon de calibration, les caractéristiques de l'irradiation (durée, date de fin d'irradiation, flux).

D'autre part, chaque échantillon doit être identifié par sa nature, son poids, la date du début de la mesure de sa radioactivité et la méthode de traitement du spectre obtenu.

Après lecture des données d'entrée, chaque spectre est successivement lu et traité selon la méthode générale suivante :

a) Les pics sont recherchés dans les régions du spectre indiquées dans la bibliothèque orientée, par examen de la dérivée première du spectre expérimental ayant été soumis préalablement à un lissage.

Après divers tests effectués sur les valeurs obtenues pour le spectre dérivé, les canaux déterminant les sommets de pics simples et de doublets, correspondent aux canaux pour lesquels la dérivée passe d'une valeur positive à une valeur négative.

b) Le programme calcule ensuite les aires de surfaces des pics détectés et en déduit les concentrations d'éléments dans l'échantillon par comparaison avec les valeurs obtenues pour l'étalon interne.

c) Dans le cas ou le programme ne détecte pas de pics, il calcule une limite de détection pour l'élément n'ayant pas été repéré.

Le schéma détaillé du programme est repris dans la figure 1.
Les opérations suivantes sont effectuées :

1) Lecture des données communes à la série de spectres

a) Lecture des données nécessaires à établir les conditions de calibration du détecteur utilisé pour la collection des spectres γ c'est-à-dire les énergies des pics connus et détectés dans le premier spectre de la série dit "spectre de calibration".

b) Lecture des données contenues dans la "librairie orientée" c'est-à-dire les isotopes à rechercher avec leurs énergies, la résolution exprimée en KeV du détecteur à ces énergies, le facteur de décroissance du radioisotope et la valeur du coefficient "A" (Chapitre II, V) correspondant à l'isotope à l'énergie considérée.

c) Lecture des données relatives à l'irradiation de la série des échantillons.

2) Lecture des données particulières à chaque spectre

3) Lecture de chaque spectre selon le code de perforation adopté pour l'enregistrement du spectre (TAPE, TAPEGA, TAPEAS) et conversion des données en un format approprié à l'exécution du programme (CONV, CONVB)

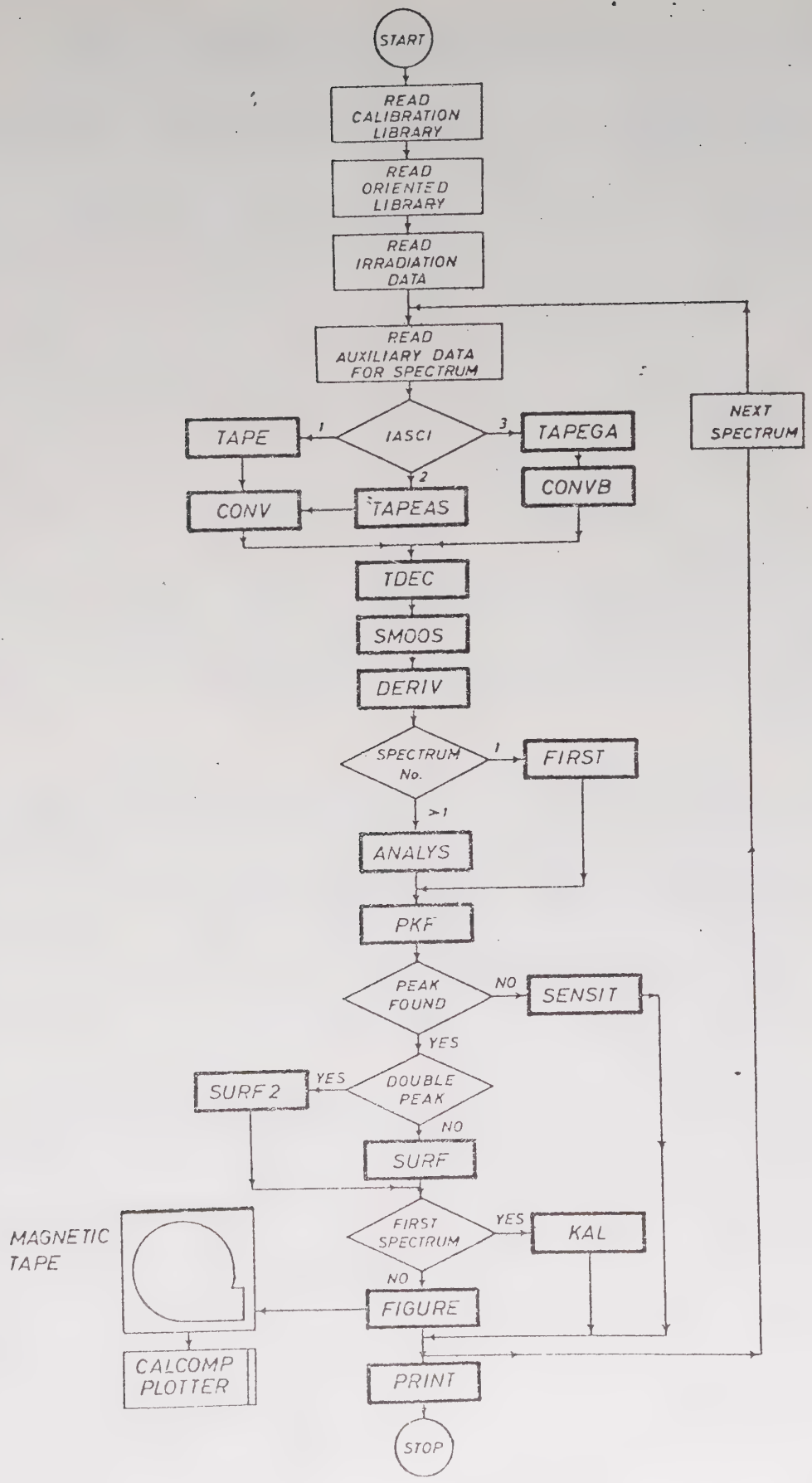

START
READ CALIBRATION LIBRARY
READ ORIENTED LIBRARY
READ IRRADIATION DATA
READ AUXILIARY DATA FOR SPECTRUM
IASCI
1
2
3
TAPE
TAPEAS
TAPEGA
CONV
CONVB
NEXT SPECTRUM
TDEC
SMOOS
DERIV
SPECTRUM No.
1
>1
FIRST
ANALYS
PKF
PEAK FOUND
NO
SENSIT
YES
DOUBLE PEAK
YES
SURF 2
NO
SURF
FIRST SPECTRUM
YES
KAL
NO
FIGURE
MAGNETIC TAPE
CALCOMP PLOTTER
PRINT
STOP

FIGURE 1

4) Calcul du temps écoulé depuis la fin de l'irradiation (TDEC)

5) La routine "SMOOS" effectue sur tout le spectre expérimental un lissage local à 5, 7 ou 9 points.
C_n étant le contenu du $n^{ième}$ canal, la valeur correspondante S_n du spectre lissé est donnée par la formule suivante :

$$S_n = (f_o C_n + f_1 (C_{n-1} + C_{n+1}) + f_2 (C_{n-2} + C_{n+2}) + f_3 (C_{n-3} + C_{n+3}) + f_4 (C_{n-4} + C_{n+4})) / F \quad (1)$$

f_o, f_1, f_2, f_3, f_4, étant les coefficients de lissage et F le facteur de normalisation comme calculés par A. Savitzky et L.J.E. Golay [11].
Ces constantes dépendent du nombre de points choisis pour le lissage, ce nombre de points dépendant de la largeur des pics du spectre en canaux.

6) En vue de détecter les pics contenus dans le spectre, la routine "DERIV" effectue ensuite la dérivation du spectre lissé, chaque valeur dérivée "d_n" du contenu du $n^{ième}$ canal étant donnée par la formule suivante :

$$"d_n" = \frac{dS_n}{dn} = \frac{S_{n+1} - S_{n-1}}{2} \quad (2)$$

7) La routine FIRST recherche les canaux x correspondant aux sommets des pics contenus dans le premier spectre de calibration, pics d'énergie connue En(x), ce qui permet de déterminer par la méthode des moindres carrés dans la sous-routine KAL les coefficients α et β de la droite de calibration énergie/canaux selon la formule $En(x) = \alpha x + \beta$

8) La routine ANALYS traite tout le spectre selon les instructions de la "librairie orientée" tout en faisant appel aux sous-routines suivantes : PKF, SURF, SURF2, PRINT, SENSIT.

a) PKF

Dans chaque région déterminée par les instructions de la "bibliothèque orientée", la forme du spectre dérivé est alors analysée en vue de rechercher la présence de photopics éventuels.
Les intervalles où il faut effectuer cette recherche de pics, sont fixés à partir des valeurs respectives en KeV de la largeur des pics à mi-hauteur (FWHM), valeurs qui sont fournies au programme dans les instructions de la librairie orientée.
Ces valeurs dépendent de la résolution du détecteur au Ge(Li) utilisé.
Ces intervalles sont définis de la manière suivante :

E_n (J) étant l'énergie du photopic à rechercher, FWHM (J) la valeur en KeV de la résolution du photopic à cette énergie, α et β les coefficients de la droite de calibration, (pente et intersection avec l'axe des energies) on calcule les valeurs suivantes :

$$J = (E_n(J) - \beta) / \alpha$$

$$FWHT(J) = FWHM(J) / \alpha$$

J étant le canal central du photopic à rechercher et FWHT la valeur exprimée en canaux de la résolution à l'énergie considérée.
Le canal initial STAR et le canal final END de l'intervalle à considérer sont alors définis par les relations suivantes :

$$STAR = J - (FWHT \times FA)$$

$$END = J + (FWHT \times FA)$$

FA étant pris égal à 2.

On sait, en effet, que dans un spectre gamma, les impulsions d'origine photoélectrique sont distribuées d'une manière gaussienne autour d'une valeur moyenne qui est le sommet du pic. De plus, σ étant l'écart type de la courbe de Gauss représentant le pic et étant relié à FWHM par la relation $FWHM = 2{,}355\ \sigma$, on sait qu'en prenant 3σ ou $\approx 1{,}3$ FWHM de chaque côté du sommet du pic on considère 99,7% de la gaussienne représentant le pic. En prenant de chaque côté du canal central du pic

un nombre de canaux égal à 2 X FWHT, on est certain que l'intervalle considéré contient le pic éventuel à rechercher.

- Recherche de pic simple :

Dans chaque intervalle du spectre, défini comme il a été décrit, on effectue une première sélection de pics éventuels en considérant le changement de signe de la dérivée d'une valeur positive à une valeur négative. Le point où la dérivée est égale à zéro, peut être considéré comme le point déterminant le sommet du pic à condition que deux tests soient satisfaits en même temps (figure 2).

- 1 - Test statistique MAX > SDV1 et MIN > SDV2

Les valeurs absolues du maximum (MAX) et du minimum (MIN) de la dérivée doivent être plus élevées qu'une bande de confiance convenablement choisie, ceci afin d'éviter que les fluctuations statistiques soient prises pour des pics gamma.

JL et JR étant les canaux correspondant respectivement aux valeurs MAX et MIN de la dérivée, ces deux valeurs calculées selon la formule (2), seront égales à :

$$MAX = |d(JL)| = \frac{S(JL+1) - S(JL-1)}{2}$$

$$MIN = |d(JR)| = \frac{S(JR+1) - S(JR-1)}{2}$$

S(JL + 1), S (JL - 1), S (JR + 1), S(JR - 1) représentant les contenus des canaux du spectre lissé avoisinant les canaux JL et JR.

Les erreurs statistiques sur les valeurs MAX et MIN, sont exprimées par les relations suivantes :

$$\sigma 1 = \sqrt{S(JL+1) + S(JL-1)}\ /2$$

$$\sigma 2 = \sqrt{S(JR+1) + S(JR-1)}\ /2$$

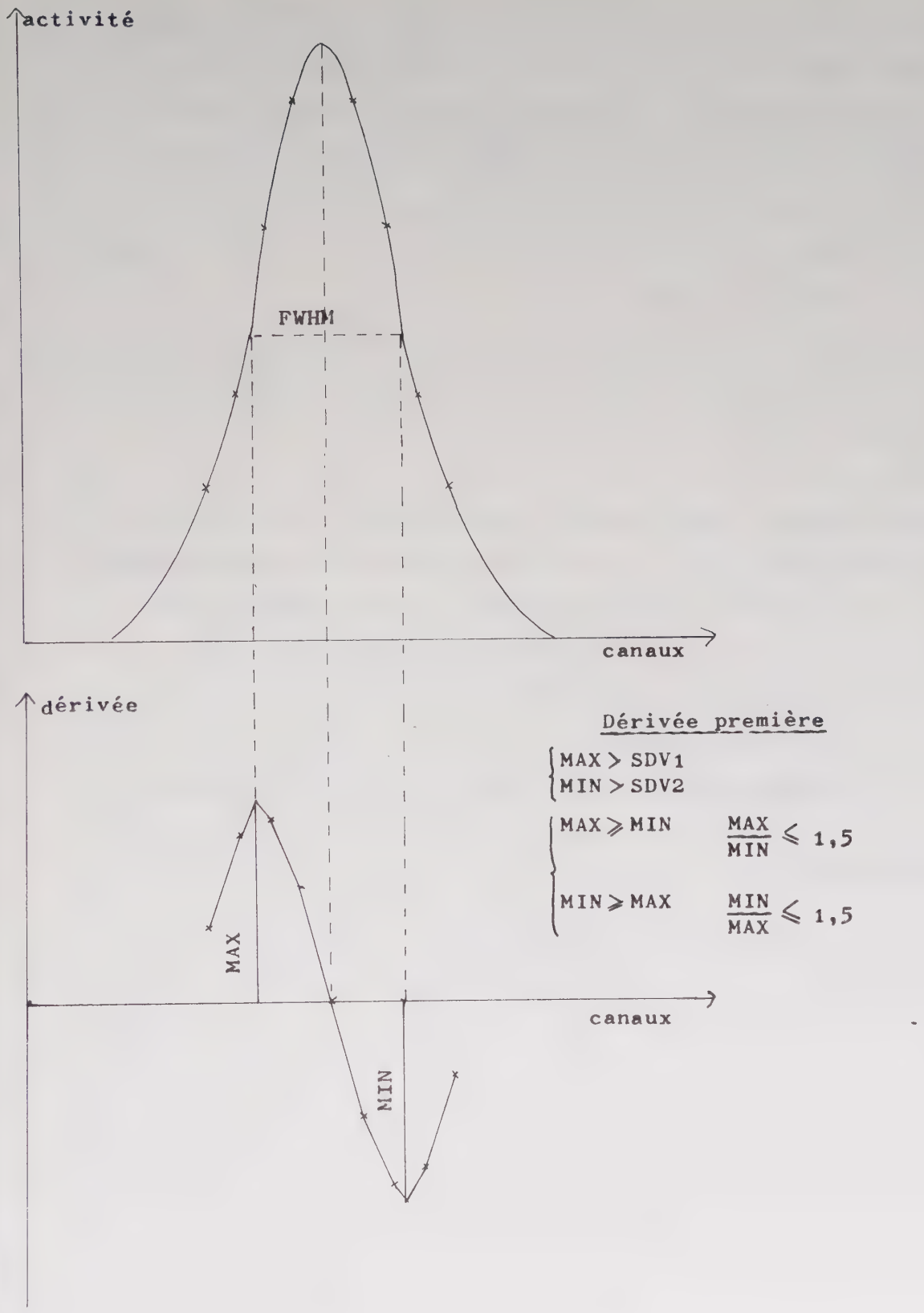


FIGURE 2

Recherche d'un pic simple par examen de la dérivée première

Les bandes de confiance SDV1 correspondant à la valeur absolue MAX et SDV2 correspondant à la valeur absolue MIN de la dérivée, étant proportionnelles aux erreurs statistiques $\sigma 1$, $\sigma 2$, seront exprimées par les formules suivantes, C étant le facteur commun de proportionalité :

$$SDV1 = C \times \sigma 1 \qquad (3)$$

$$SDV2 = C \times \sigma 2 \qquad (4)$$

Dans nos conditions expérimentales de spectrométrie γ, le facteur C a été choisi égal à 1,5.

Les valeurs absolues MAX et MIN doivent donc être respectivement plus élevées que SDV1 et SDV2 pour que le point correspondant au zéro de la dérivée soit considéré comme le sommet d'un pic photoélectrique. Le choix de la valeur du coefficient de confiance (1,5) est un compromis pour éviter, d'une part la sélection de pics qui ne sont que les fluctuations statistiques et d'autre part, pour éviter le risque d'éliminer de véritables pics photoélectriques de faible intensité.

- 2 - Test de symétrie :

$$MAX > MIN \qquad \frac{MAX}{MIN} \leqslant 1,5$$

$$MIN > MAX \qquad \frac{MIN}{MAX} \leqslant 1,5$$

Le rapport entre les deux valeurs absolues du maximum et du minimum de la dérivée (MAX, MIN), doit être égal ou inférieur à 1,5; ceci afin d'éviter de retenir des pics assymétriques qui ne sont pas des pics photoélectriques (par ex. bosse compton).
La valeur 1,5 est, de nouveau, une valeur optimale choisie pour nos conditions expérimentales.

- Recherche de doublets -

Dans le cas où les tests 1 et 2, statistique et de symétrie, effectués sur la dérivée, ne sont pas satisfaits en même temps, la forme de la dérivée est réexaminée en vue de la présence d'éventuels doublets dans l'intervalle considéré.

Pour qu'un ensemble de deux pics forment un doublet, on impose les deux conditions suivantes :

On sait que si on prend 3σ (écart type) de part et d'autre du sommet du pic, on prend 99,7% de la courbe de gauss qui représente le pic. Deux pics pourront donc se chevaucher si la distance entre les sommets des pics est inférieure à 3σ (1^{er} pic) + 3σ ($2^{ème}$ pic) = 6σ
Pour que deux pics forment un pic doublet, on a pris comme intervalle limite entre les sommets des pics la distance 2,5 FWHM $\approx 6\sigma$

On admet par principe que la partie gauche de la gaussienne formant le 1^{er} pic et la partie droite de la gaussienne formant le $2^{ème}$ pic (figure 3) ne sont pas influencées par le fait du chevauchement de ces pics. C'est-à-dire, que le maximum MAX1 de la dérivée du 1^{er} pic et le minimum MIN2 de la dérivée du second pic, prendront les valeurs équivalentes à celle du maximum et du minimum des dérivées de pics isolés de même intensité.
Par contre, le minimum MIN1 de la dérivée du 1^{er} pic et le maximum MAX2 de la dérivée du $2^{ème}$ pic prendront des valeurs qui dépendront de la distance entre les sommets des pics et de leurs intensités respectives.
En partant de ce principe, pour que deux pics dont la distance entre les sommets est égale ou inférieure à 2,5 FWHM forment un pic doublet, il faut que les 4 valeurs MAX1, MIN1, MAX2, MIN2 des dérivées premières, répondent au test statistique qui est identique à celui appliqué au pic simple

MAX1 > SDV1 A MAX1 > SDV1 B
MIN1 > SDV2 A MIN2 > SDV2 B

SDV1 A, SDV2 A étant les bandes de confiance correspondant aux valeurs MAX1 et MIN1 du 1er pic et SDV1 B, SDV2 B celles correspondant aux valeurs MAX2 et MIN 2 du 2ème pic, bandes de confiance exprimées selon les formules (3) et (4).

Au contraire du cas du pic simple, le test de symétrie n'est pas nécessairement satisfait.

En pratique, le programme ne recherchant pas systématiquement tous les pics contenus dans le spectre mais seulement dans certaines régions déterminées à l'avance, on procède de la manière suivante pour chaque intervalle prédéterminé (figure 3).

Quand on se trouve en présence de valeurs de la dérivée qui subissent un changement de signe d'une valeur positive à une valeur négative, on effectue les tests suivants :

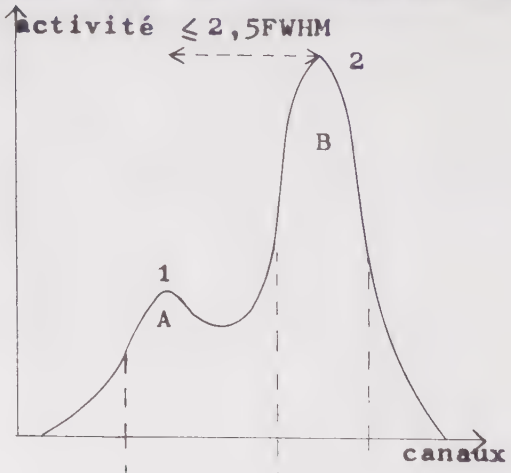
- 1 - Le test statistique est appliqué aux valeurs maximum et minimum de la dérivée; MAX1 doit être plus grand que SDV1 A et MIN1 doit être plus grand que SDV2 A. Si ce test n'est pas satisfait, le pic correspondant à la valeur nulle de la dérivée n'est plus pris en considération.

- 2 - Si le premier test de statistique est positif, on fait ensuite le test de symétrie (rapport $\frac{MAX1}{MIN1}$ ou $\frac{MIN1}{MAX1} \leqslant 1,5$). Si ce test est satisfait on se trouve en présence d'un pic simple.
Si au contraire, ce test n'est pas satisfait, on garde en considération le pic A correspondant aux valeurs MAX1 et MIN1 de la dérivée, et on examine les régions voisines de ce pic A.

  - MAX1 > MIN1

  Dans ce cas on pourrait être en présence du 1er pic d'un doublet et par conséquent on examinera la région à droite du sommet du pic A.

  α) Si, dans cette région, à une distance $\leqslant$ 2,5 FWHM du sommet du pic A, on ne détecte pas de pic répondant au test statistique, le pic A n'est plus pris en considération.

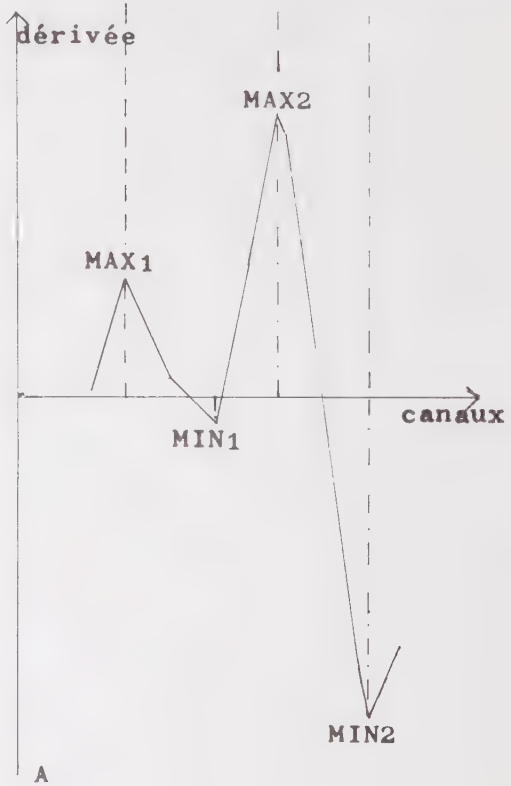


Pic A

$\begin{cases} MAX_1 > SDV_{1A} \\ MIN_1 > SDV_{2A} \end{cases}$

$\begin{cases} MAX_1 > MIN_1 \\ \dfrac{MAX_1}{MIN_1} > 1,5 \end{cases}$

1er pic du doublet

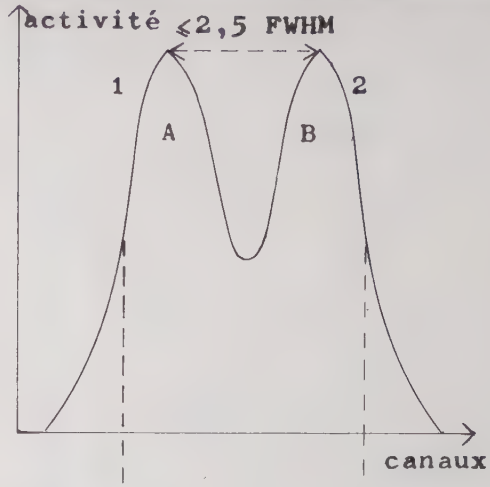


Pic B

$\begin{cases} MAX_2 > SDV_{1B} \\ MIN_2 > SDV_{2B} \end{cases}$

$\begin{cases} MIN_2 > MAX_2 \\ \dfrac{MIN_2}{MAX_2} \leq 1,5 \end{cases}$

pic simple

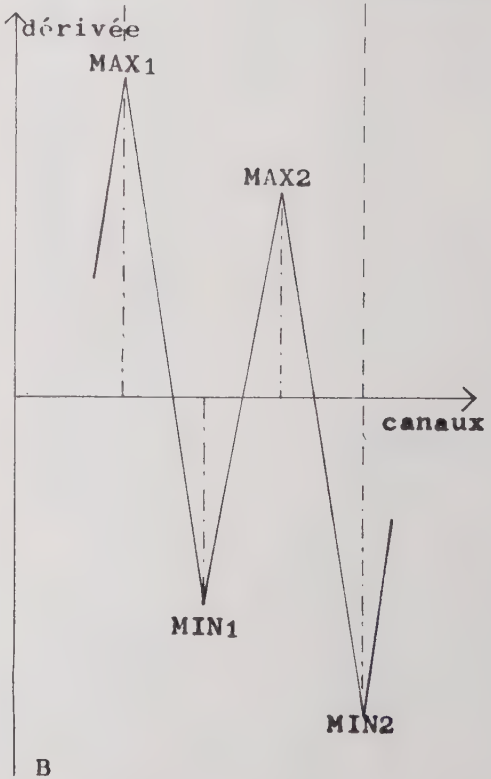


Pic A

$\begin{cases} MAX_1 > SDV_{1A} \\ MIN_1 > SDV_{2A} \end{cases}$

$\begin{cases} MAX_1 > MIN_1 \\ \dfrac{MAX_1}{MIN_1} > 1,5 \end{cases}$

1er pic du doublet



Pic B

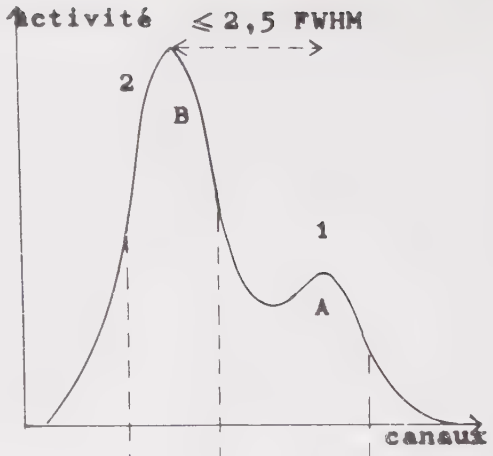
$\begin{cases} MAX_2 > SDV_{1B} \\ MIN_2 > SDV_{2B} \end{cases}$

$\begin{cases} MIN_2 > MAX_2 \\ \dfrac{MIN_2}{MAX_2} > 1,5 \end{cases}$

2ème pic du doublet

FIGURE 3 (A, B)

Recherche de pics formant un doublet par examen de la dérivée première

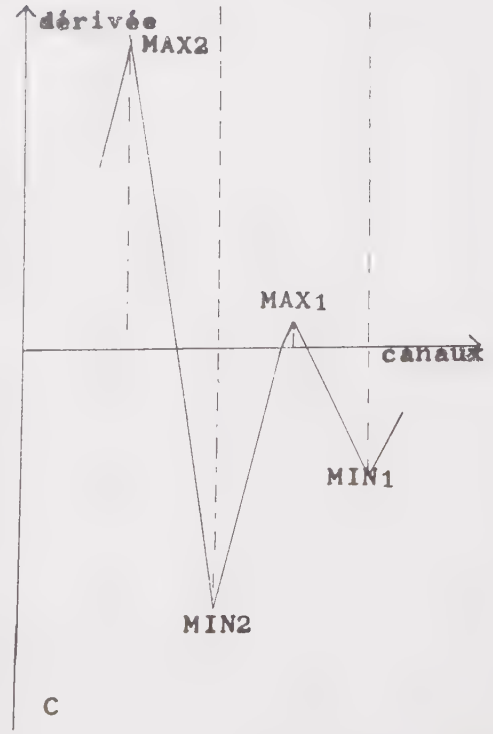


Pic A

$\begin{cases} MAX_1 > SDV_1A \\ MIN_1 > SDV_1B \end{cases}$

$\begin{cases} MIN_1 > MAX_1 \\ \frac{MIN_1}{MAX_1} > 1,5 \end{cases}$

2ème pic du doublet

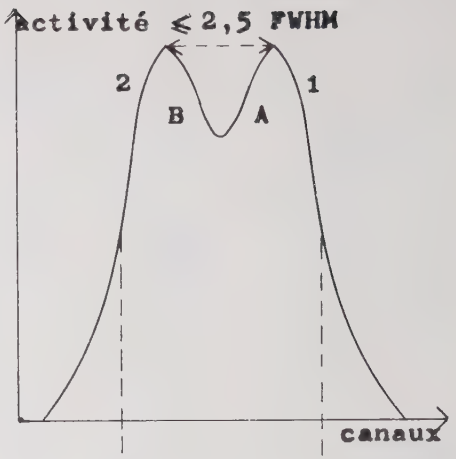


Pic B

$\begin{cases} MAX2 > SDV_1B \\ MIN2 > SDV_2B \end{cases}$

$\begin{cases} MAX2 > MIN2 \\ \frac{MAX2}{MIN2} \leq 1,5 \end{cases}$

pic simple

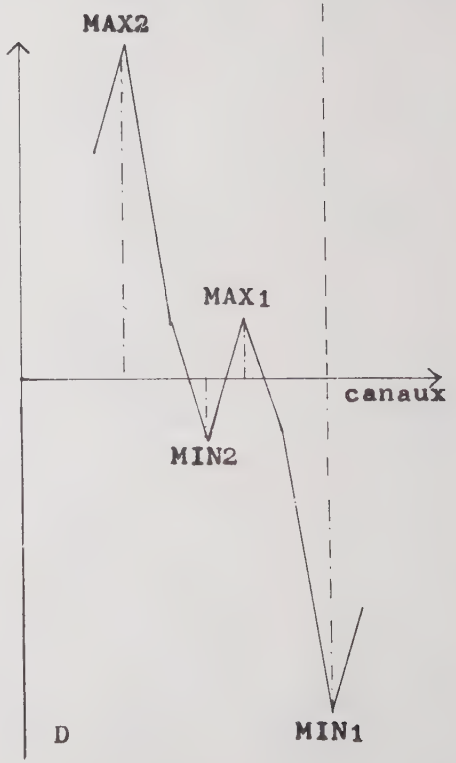


Pic A

$\begin{cases} MAX_1 > SDV_1A \\ MIN_1 > SDV_2A \end{cases}$

$\begin{cases} MIN_1 > MAX_1 \\ \frac{MIN_1}{MAX_1} > 1,5 \end{cases}$

2ème pic du doublet



Pic B

$\begin{cases} MAX2 > SDV_1B \\ MIN2 > SDV_2B \end{cases}$

$\begin{cases} MAX2 > MIN2 \\ \frac{MAX2}{MIN2} > 1,5 \end{cases}$

1er pic du doublet

FIGURE 3 (C,D)

β) Si, dans cette même région, à une distance ≤ 2,5 FWHM du sommet du pic A, on détecte un pic B répondant au test statistique, on applique à ce pic B le test de symétrie.

- Le test de symétrie est satisfait; le pic A forme avec le pic B, un doublet le pic B répondant aux critères du pic simple (figure 3A)

- Le test de symétrie n'est pas satisfait; si MIN2 est plus grand que MAX2, le pic B forme le deuxième pic du doublet avec le pic A (figure 3B).
Si MIN2 est plus petit que MAX2, le pic B ne peut former le 2ème pic d'un doublet et par conséquent les pics A et B ne sont plus pris en considération.

- MIN1 > MAX1
Dans ce cas, on pourrait être en présence du 2ème pic d'un pic doublet et par conséquent on examinera la région à gauche du sommet du pic A comme précedemment (figures 3C, 3D).

b) Après avoir détecté dans la sous routine PKF la présence de pics simples ou de doublets dans certaines régions du spectre, on passe à la sous routine SURF pour l'évaluation de l'aire de la surface d'un pic simple

Les méthodes d'évaluation de l'aire de la surface d'un pic gamma sont nombreuses. Dans le cas ou l'activité mesurée est faible ou lorsqu'un pic est noyé dans une activité plus forte, ces méthodes conduisent fréquemment à des résultats très différents. Ces divergences proviennent le plus souvent d'une estimation diverse des limites du pic et du fond continu. Lorsqu'on utilise des standards des éléments à doser, le problème est moins aigu car on peut comparer des surfaces homologues caractéristiques de l'échantillon et de l'étalon; en d'autres termes, il n'est pas nécessaire de mesurer l'aire de la surface totale des pics.
Par contre, si on utilise un moniteur de flux à la place des étalons, c'est l'aire de la surface totale du pic qu'il est nécessaire de mesurer. En effet, les coefficients expérimentaux concernant chaque élément, ont été déterminés à partir des spectres de radioisotopes radiochimiquement purs, d'activité suffisante pour obtenir des mesures de radioactivité entachées d'erreurs statistiques peu élevées.

Dans ce cas, la détermination de l'aire de la surface totale du pic ne présente pas de difficulté et les diverses méthodes conduisent à des résultats identiques.

La méthode la plus généralement utilisée pour mesurer l'aire de la surface d'un pic, consiste à faire la somme des activités des canaux composant entièrement le pic et à soustraire l'activité dûe au bruit de fond qui est représentée par l'activité comprise dans le trapèze ABCD qui forme la base du pic (figure 4).

La relation déterminant cette surface est de la forme :

$$S = \sum_{n=a_o-k'}^{n=a_o+k} C_n - \frac{(C_{a_o-k'} + C_{a_o+k'})(k + k' + 1)}{2}$$

a_o : canal central du pic

k et k' : nombre de canaux à droite et à gauche du maximum du pic a_o.

C_n : contenu des canaux.

Le premier membre de la relation détermine l'aire de la surface totale du pic et du bruit de fond et le deuxième membre l'aire de la surface du trapèze ABCD du bruit de fond.

Lorsqu'on utilise des standards des éléments à doser, on peut employer la méthode de Covell[12] qui consiste à considérer seulement la partie supérieure caractéristique du pic en ne se servant que d'un même nombre de canaux k de part et d'autre du canal central a_o représentant le maximum du pic.

La relation précédente devient donc:

$$S = \sum_{n=a_o-k}^{n=a_o+k} C_n - \frac{C_{a_o-k} + C_{a_o+k}}{2}(2k + 1)$$

Cette méthode est intéressante dans les cas de spectres complexes où le fond continu est mal délimité.

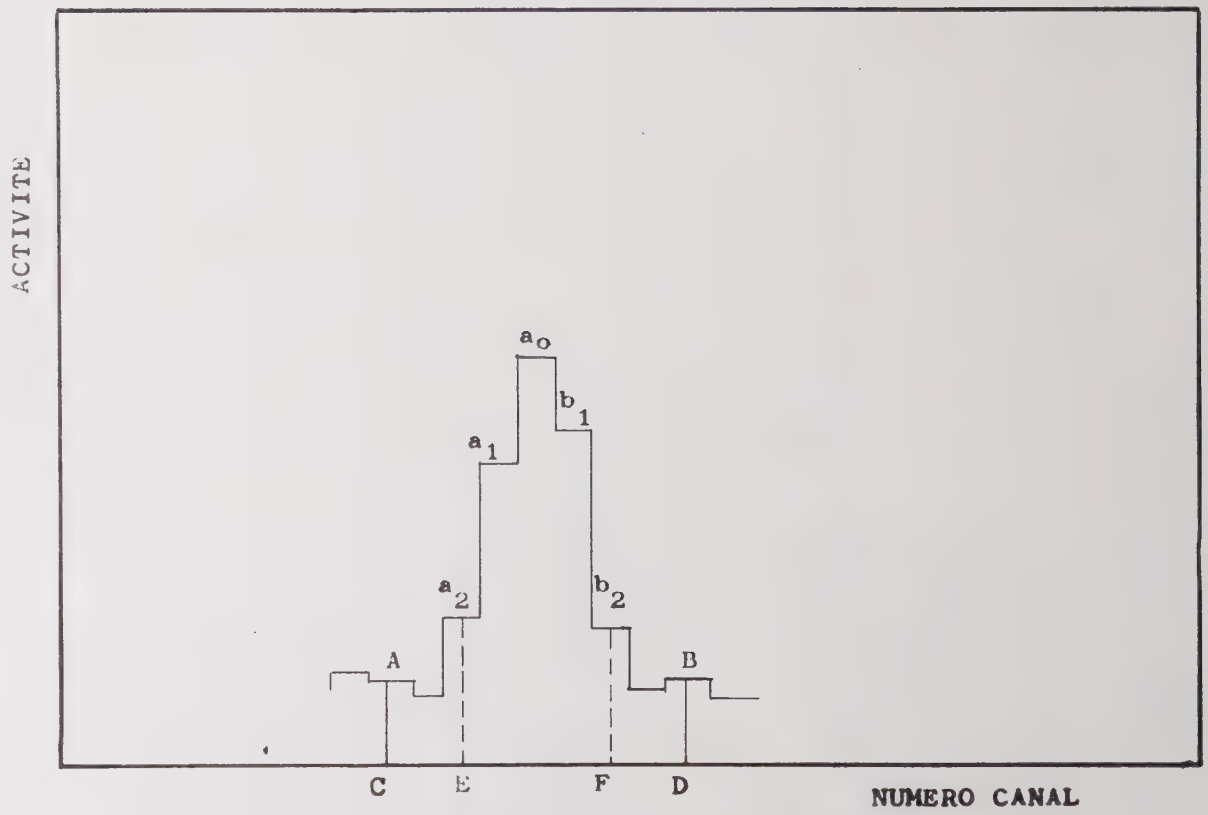


FIGURE 4

Estimation de la surface d'un pic

Par contre, comme on l'a dit précédemment dans notre cas où nous employons la méthode de l'étalon interne, elle est inutilisable.

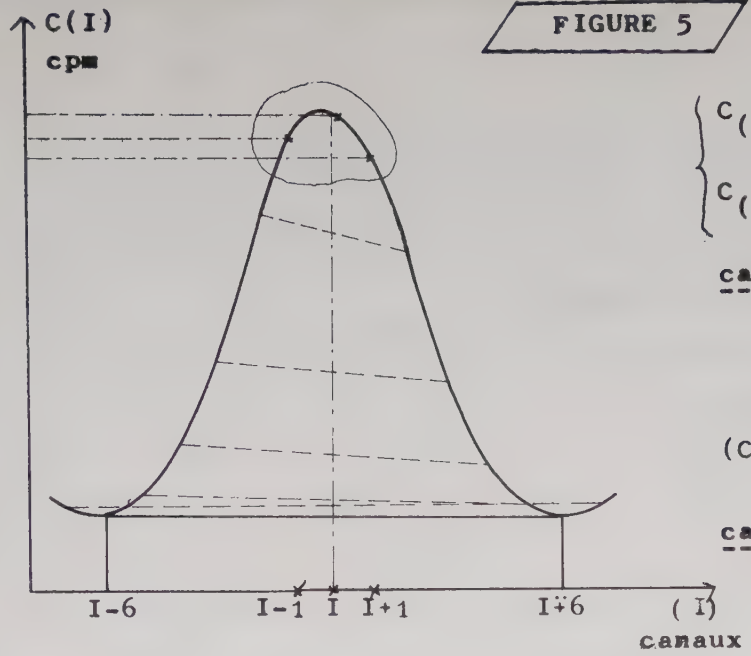
Afin d'évaluer l'aire de la surface des pics simples détectés précédemment, le programme Gretel, dans la sous-routine SURF, recherche en premier lieu, les canaux limitant les pics, ensuite, il calcule l'aire de la surface totale de ces pics et enfin l'erreur associée au calcul de l'aire de la surface.

- 1 - Pour déterminer les limites du pic et du fond continu, le programme Gretel utilise la méthode de "symétrisation," méthode utilisée depuis de nombreuses années dans les programmes mis au point au laboratoire du Prof. Girardi.(8)
Cette méthode consiste à considérer comme maximum du pic un ou plusieurs canaux : le canal central (le canal le plus proche du point ou la dérivée passe par la valeur zéro) et à droite et à gauche de celui-ci les canaux dont l'activité est supérieure à la différence de l'activité du canal central et de la déviation standard de celui-ci (racine carrée du contenu du canal) (figure 5).
On fait ensuite la somme des valeurs des contenus des canaux restants c'est-à-dire la somme du canal de droite avec le canal correspondant de gauche des canaux maximum jusqu'à ce que la valeur de la dernière somme soit supérieure à la somme précédente.
On considèrera comme canaux limitant le pic, les canaux correspondant à l'avant dernière somme. En prenant le même nombre de canaux de part et d'autre des canaux maximum du pic, on rend symétrique le pic tout en considérant la totalité du pic photoélectrique.

La détermination des canaux limitant un pic pourrait être faussée par des fluctuations statistiques sur les valeurs des contenus des canaux entrant dans le calcul des sommes. En effectuant ce travail à l'aide des valeurs du spectre lissé, on remédie en grande partie à cet inconvénient.

FIGURE 5

Méthode de symétrisation

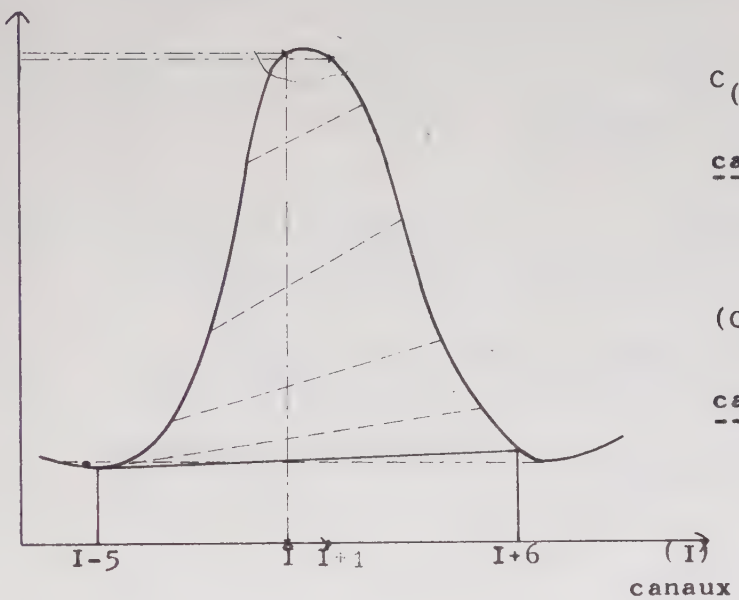


$$\begin{cases} C_{(I-1)} > (C_{(I)} - \sqrt{C_{(I)}}) \\ C_{(I+1)} > (C_{(I)} - \sqrt{C_{(I)}}) \end{cases}$$

canaux maximum $\begin{cases} I-1 \\ I \\ I+1 \end{cases}$

$$(C_{(I-7)} + C_{(I+7)}) > (C_{(I+6)} + C_{(I+6)})$$

canaux limitant le pic $\begin{cases} I-6 \\ I+6 \end{cases}$

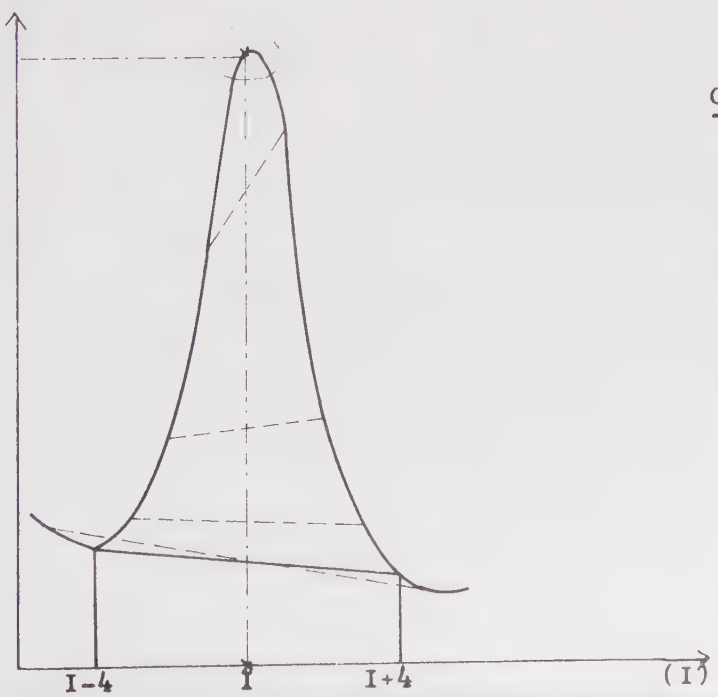


$$C_{(I+1)} > (C_{(I)} - \sqrt{C_{(I)}})$$

canaux maximum $\begin{cases} I \\ I+1 \end{cases}$

$$(C_{(I-6)} + C_{(I+1+6)}) > (C_{(I-5)} + C_{(I+1+5)})$$

canaux limitant le pic $\begin{cases} I-5 \\ I+6 \end{cases}$



Canal maximum I

$$(C_{(I-5)} + C_{(I+5)}) > (C_{(I-4)} + C_{(I+4)})$$

canaux limitant le pic $\begin{cases} I-4 \\ I+4 \end{cases}$

- 2 - Détermination de l'aire de la surface du pic

L'aire de la surface d'un pic simple est exprimée par la relation générale : Somme des contenus des canaux - bruit de fond.

Dans les programmes mis au point précédemment, la somme des contenus des canaux était égale à :

$$\sum_{n=a_o-k'}^{n=a_o+k} C_n$$

a_o : canal central du pic

k et k' : nombre des canaux à droite et à gauche du canal central, déterminés selon la méthode de symétrisation

C_n : contenu des canaux du spectre original.

Le bruit de fond étant représenté par l'aire de la surface du trapèze ABCD (figure 4), il est nécessaire de connaître les valeurs des canaux limitant le pic et le fond contenu. Ceux-ci étaient, soient les valeurs des deux canaux limitant à droite et à gauche le pic, selon la méthode de symétrisation $C_{a_o+k'}$, $C_{a_o-k'}$ soient les valeurs moyennes du contenu des 3 canaux à gauche :

$$\frac{C_{a_o-k'} + C_{a_o-k'-1} + C_{a_o-k'-2}}{3}$$

et à droite du pic :

$$\frac{C_{a_o+k} + C_{a_o+k+1} + C_{a_o+k+2}}{3}$$

Le programme Gretel offrant encore la possibilité d'effectuer le calcul de la surface suivant ces méthodes, nous avons préféré ajouter au programme la possibilité de déterminer l'aire de la surface d'un pic simple en considérant les valeurs du contenu des canaux après lissage du spectre

$(\sum S_n)$ et en utilisant pour le bruit de fond les deux valeurs lissées des deux canaux limitant le pic $S_{a_o - k'}$ et $S_{a_o + k}$.

La formule représentant l'aire de la surface est alors la suivante :

$$S = \sum_{n=a_o-k'}^{n=a_o+k} S_n - \frac{S_{a_o+k} + S_{a_o-k'}}{2} (k + k' + 1)$$

Cette méthode permet d'aborder les divers cas rencontrés dans un spectre réel, qui en pratique sont les suivants :

Dans le cas d'un pic isolé dont le rapport activité/bruit de fond est élevé, les trois méthodes donneront des résultats très proches, le spectre lissé se superposant de très près au spectre original. De ce fait, la somme $\sum C_n$ des valeurs des contenus des canaux sera très proche de la somme des valeurs du spectre lissé $\sum S_n$; dans le calcul du fond continu, l'erreur statistique sur les mesures des canaux limitant le pic étant faible, les valeurs des canaux $C_{a_o-k'}$, C_{a_o+k} du spectre original et $S_{a_o-k'}$, S_{a_o+k} du spectre lissé ainsi que les valeurs des moyennes sur trois canaux seront de même très semblables.

Dans le cas d'un pic isolé contenant une faible activité avec un bruit de fond important, il est dangereux de calculer le bruit de fond en considérant seulement les contenus des 2 canaux limitant le pic du spectre original, ces valeurs pouvant être entachées d'une erreur statistique importante. Il est préférable de calculer le bruit de fond sur une moyenne des contenus de 3 canaux de part et d'autre du pic ou en se servant des valeurs corrigées des 2 canaux limites après lissage du spectre.
Les valeurs des sommes $\sum C_n$ des contenus des canaux du spectre original et $\sum S_n$ du spectre lissé seront proches l'une de l'autre.

Dans le cas de pics adjacents, il est à déconseiller de calculer le bruit de fond sur la moyenne des contenus des 3 canaux dans la région entre les 2 pics afin de ne pas risquer de considérer des canaux qui n'appartiennent plus au bruit de fond mais déjà au pic adjacent.

Dans ce cas il est préférable de prendre les deux valeurs des canaux limitant le spectre lissé afin d'éviter les erreurs statistiques dans le cas de faible activité.

Dans le cas où les deux pics sont à la limite du doublet, le lissage du spectre peut avoir comme conséquence d'élever les valeurs des contenus des canaux dans la région adjacente aux deux pics, par conséquent la valeur de la somme $\sum S_n$ et la valeur du canal limitant les 2 pics, valeur entrant dans le calcul du bruit de fond. Cependant ces deux valeurs peuvent se compenser mutuellement dans le calcul de l'aire de la surface du pic.

Cette manière d'obtenir la surface d'un pic photoélectrique en considérant les valeurs du contenu des canaux après lissage du spectre et en ne tenant compte que des deux canaux limites pour le calcul du bruit de fond, nous a semblé une méthode offrant un compromis pour calculer les aires de surfaces de pics de diverses formes faisant partie d'un spectre inconnu.

- 3 - Calcul de l'erreur

Vu que l'erreur sur le contenu de chaque canal suit la loi de Poisson, la déviation standard sur l'aire de la surface totale déterminée par la méthode de lissage est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \sum_{n=a_o-k'}^{n=a_o+k} S_n + \frac{S_{a_o-k'} + S_{a_o+k}}{4} n^2 \qquad (5)$$

c) Evaluation des aires de surfaces de pics formant un doublet : SURF2

En présence d'un doublet on considère la partie gauche du premier pic et la partie droite du second pic comme étant symétriques respectivement leur portion droite et à leur portion gauche. Les aires de surfaces déterminées

sur les demi pics sont ensuite doublées pour obtenir les aires de surfaces totales.

Il n'est évidemment pas possible de rechercher les limites à droite et à gauche des demi pics comme précédemment par la méthode de symétrisation. On se contente de rechercher après lissage du spectre, sur la partie gauche du premier pic et la partie droite du second pic, les canaux ou l'activité est la plus faible.

L'aire de la surface de chaque demi pic est déterminée par la formule ordinaire en additionnant après lissage du spectre, les contenus des canaux (S_n) et en retranchant le trapèze représentant le bruit de fond (figure 6).

$$S_1 = S_{a_o} + 2 \sum_{n=a_o-k}^{n=a_o-1} S_n - S_{a_o-k} \,(2k+1)$$

$$S_2 = S_{b_o} + 2 \sum_{n=b_o+1}^{n=b_o+k'} S_n - S_{b_o+k'} \,(2k'+1)$$

a_o = canal central du 1er pic

k = nombre de canaux à gauche du canal a_o

b_o = canal central du 2ème pic

k' = nombre de canaux à droite du canal b_o.

On détermine également la déviation standard pour la moitié de chaque pic en utilisant la formule employée pour le pic simple, le résultat étant ensuite doublé.

La détermination des surfaces de cette façon, bien qu'approximative, est cependant utile dans la mesure ou les résultats obtenus servent à vérifier ou à confirmer d'autres résultats.

d) Après avoir calculé les aires de surfaces des pics détectés dans les régions du spectre déterminées selon les instructions de la "bibliothèque orientée", le programme calcule les concentrations en ppm des éléments stables en même temps que les erreurs associées en faisant les corrections dûes au temps de décroissance et en se servant des données auxiliaires

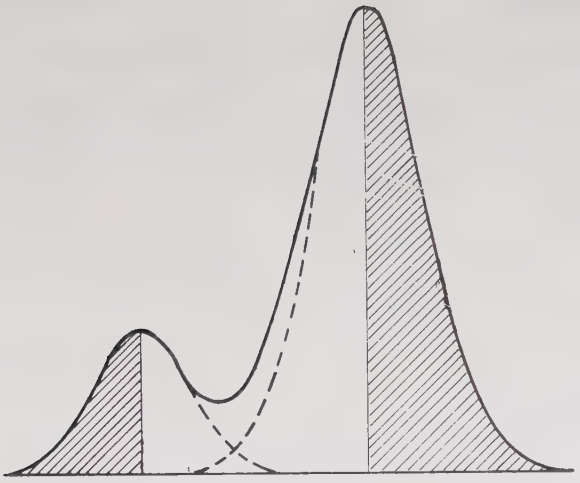


FIGURE 6

Surfaces de pics formant un doublet,
obtenues par la routine SURF2

fournies au programme.

Les résultats obtenus sont imprimés à l'aide de la sous-routine PRINT

e) Dans le cas ou le programme ne trouve pas de pic dans l'intervalle indiqué par la "bibliothèque orientée" le taux minimum de comptage que devrait avoir un pic photoélectrique pour être détecté en présence du bruit de fond existant, est calculé par la subroutine SENSIT d'après les formules données par Pauly, Guzzi, Borella [13].

9) Le traitement des spectres par ce programme Off line, ne fournissant pas les résultats immédiatement lors de l'analyse, et le seul examen des données numériques ne permettant pas toujours la détection d'éventuelles erreurs effectuées lors de l'analyse ou lors des mesures, il est extrêmement utile de pouvoir examiner graphiquement les résultats. Ceux-ci sont donnés sur demande par le système Calcomp [14] qui fournit une représentation graphique de chaque spectre et de son traitement (pics trouvés avec leur énergie et limites du bruit de fond pour calculer l'aire de la surface). Un exemple est donné dans la (figure 7).

10) Remarques

Le nombre maximum de pics servant à établir la droite de calibration dans la routine FIRST est 10.

Le nombre maximum d'éléments faisant partie de la "librairie orientée" est 50.

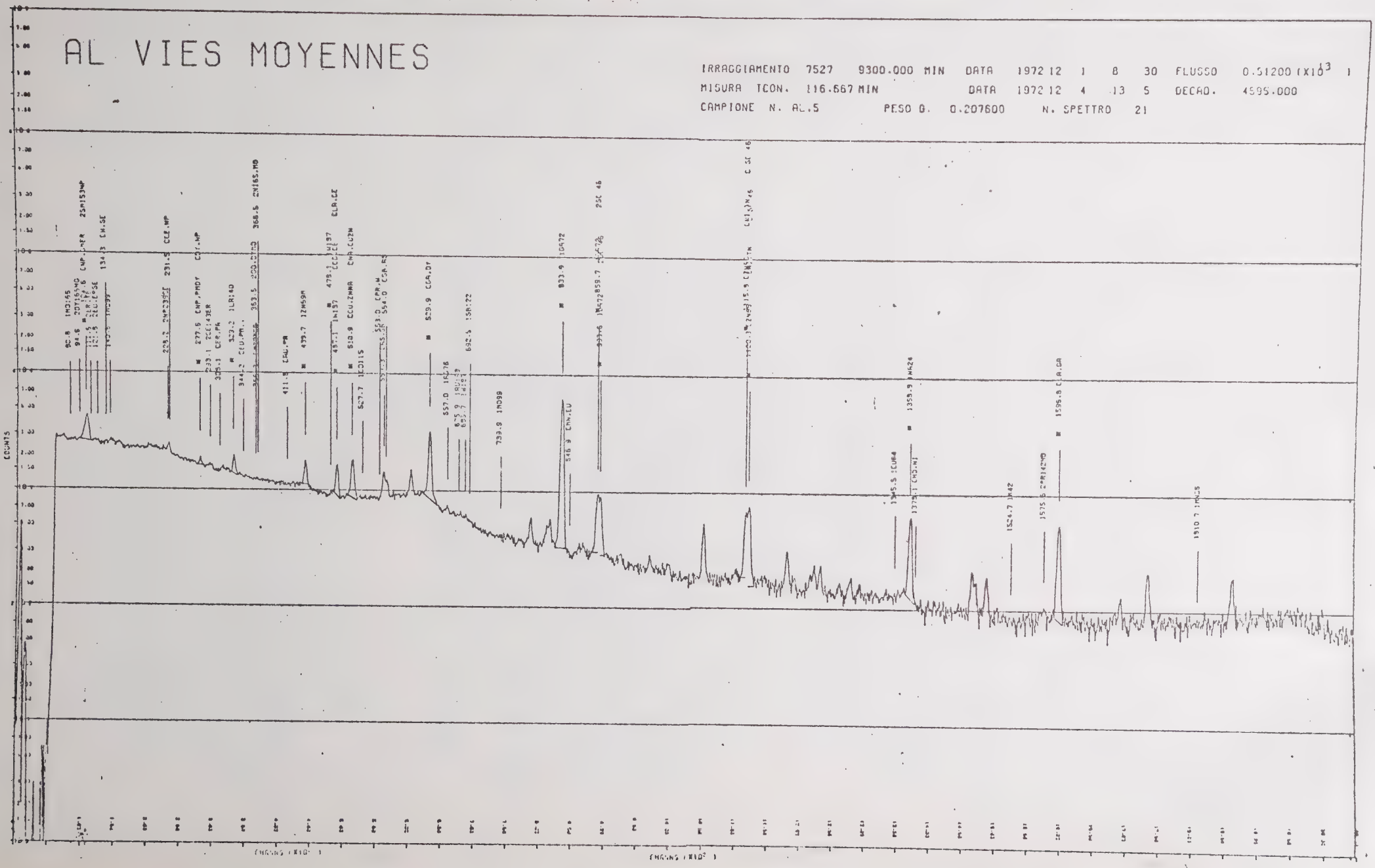
Le programme est capable de traiter un nombre maximum de 4096 canaux.

Le nombre de spectre à analyser est illimité.

Pour une analyse de 30 spectres de 2048 canaux (spectre de calibration + 29 spectres inconnus), avec une "librairie orientée" de 30 éléments, le temps de passage en ordinateur (360/65) est d'environ 30 secondes.

Les résultats graphiques du système Calcomp peuvent être demandés séparément après le passage complet du programme.

FIGURE 7


AL VIES MOYENNES
IRRAGGIAMENTO 7527 9300.000 MIN DATA 1972 12 1 8 30 FLUSSO 0.51200 (X10^13)
MISURA TCON. 116.667 MIN DATA 1972 12 4 13 5 DECAD. 4595.000
CAMPIONE N. AL.5 PESO G. 0.207600 N. SPETTRO 21
COUNTS
ENERGY (KEV)

11) Nous allons illustrer par un exemple la recherche de pics formant un doublet et l'évaluation des aires de surfaces par le programme Gretel.

Nous avons suivi la décroissance de deux pics l'un à 559,2 KeV et l'autre à 564 KeV, dûs respectivement à ^{76}As ayant une période de 26 heures et à ^{122}Sb de 66,2 heures.

Pour montrer l'importance de l'application du test de symétrie à la recherche du doublet comme il a été expliqué précédemment (point 8a recherche de doublets), les pics ont été recherchés et les aires des surfaces calculées par un autre programme écrit pour un ordinateur du type Laben 70[15]. Tout comme le programme Gretel, le programme effectue la recherche des pics en considérant le changement de signe de la dérivée première et en effectuant le test statistique, sur les valeurs maximum et minimum de cette dérivée. Au contraire du programme Gretel, le programme Laben applique le test de symétrie seulement à la recherche de pics simples, ce dernier test étant lui-même plus souple. En pratique, le programme Laben trouve un pic quand les deux valeurs absolue du maximum et du minimum de la dérivée répondant au test statistique, sont dans un rapport égal ou inférieur à 2,5.

$$MAX > MIN \qquad \frac{MAX}{MIN} \leq 2,5$$

$$MIN > MAX \qquad \frac{MIN}{MAX} \leq 2,5$$

Si le test de symétrie n'est pas satisfait, le programme Laben ne procède pas à la recherche d'éventuels pics doubles et élimine donc, la présence de tout pic photoélectrique dans la région examinée.

Les résultats obtenus par les deux programmes sont rassemblés dans le Tableau (I). Ils sont exprimés en ppm pour chacun des isotopes et les erreurs statistiques (déviation standard) en pour cent.

La figure (8) montre les spectres des différents pics obtenus après des temps de décroissance différents et pour chacun d'eux la portion de pic considéré pour l'évaluation de l'aire de la surface.

On peut faire les observations suivantes :

TABLEAU I

RESULTATS DE L'ANALYSE SPECTRALE DE DOUBLETS OBTENUS PAR LES PROGRAMMES G R E T E L et L A B E N

Spectre	Temps de décroissance	Programme	Pic de ^{76}As à 559,3 keV				Pic de ^{122}Sb à 564 keV			
			teneur en ppm	canaux limités	canal central	largeur en canaux	teneur en ppm	canaux limités	canal central	largeur en canaux
n° 1	7,2 heures	Gretel	0,0206 ± 4%	554 -	560	13	0,0268 ± 4%	- 571	565	13
		Laben	non	détecté			non	détecté		
n° 2	10,8 heures	Gretel	0,0323 ± 2,6%	549 - 572	560	23	non	détecté		
		Laben	0,0317 ± 3%	550 - 571	560	21	non	détecté		
n° 3	33,5 heures	Gretel	0,0213 ± 2,2%	551 -	560	19	0,0239 ± 2,4%	- 572	565	15
		Laben	0,355 ± 1,5%	548 - 572	560	24	non	détecté		
n° 4	53,2 heures	Gretel	0,0294 ± 2,2%	554 -	561	15	0,0258 ± 2,4%	- 572	565	15
		Laben	non	détecté			non	détecté		
n° 5	79 heures	Gretel	0,0231 ± 4,4%	549 -	560	23	0,0236 ± 2,7%	- 573	565	17
		Laben	non	détecté			0,040 ± 2,1%	553 - 576	564	23
n° 6	106 heures	Gretel	non	détecté			0,033 ± 3,1%	555 - 576	565	21
		Laben	non	détecté			0,0325 ± 3,2%	555 - 575	564	20
n° 7	118 heures	Gretel	non	détecté			0,0298 ± 4%	553 - 577	565	24
		Laben	non	détecté			0,0295 ± 4,7%	554 - 576	564	22
n° 8	200 heures	Gretel	non	détecté			0,022 ± 7%	557 - 575	565	18
		Laben	non	détecté			0,022 ± 7%	557 - 574	565	17

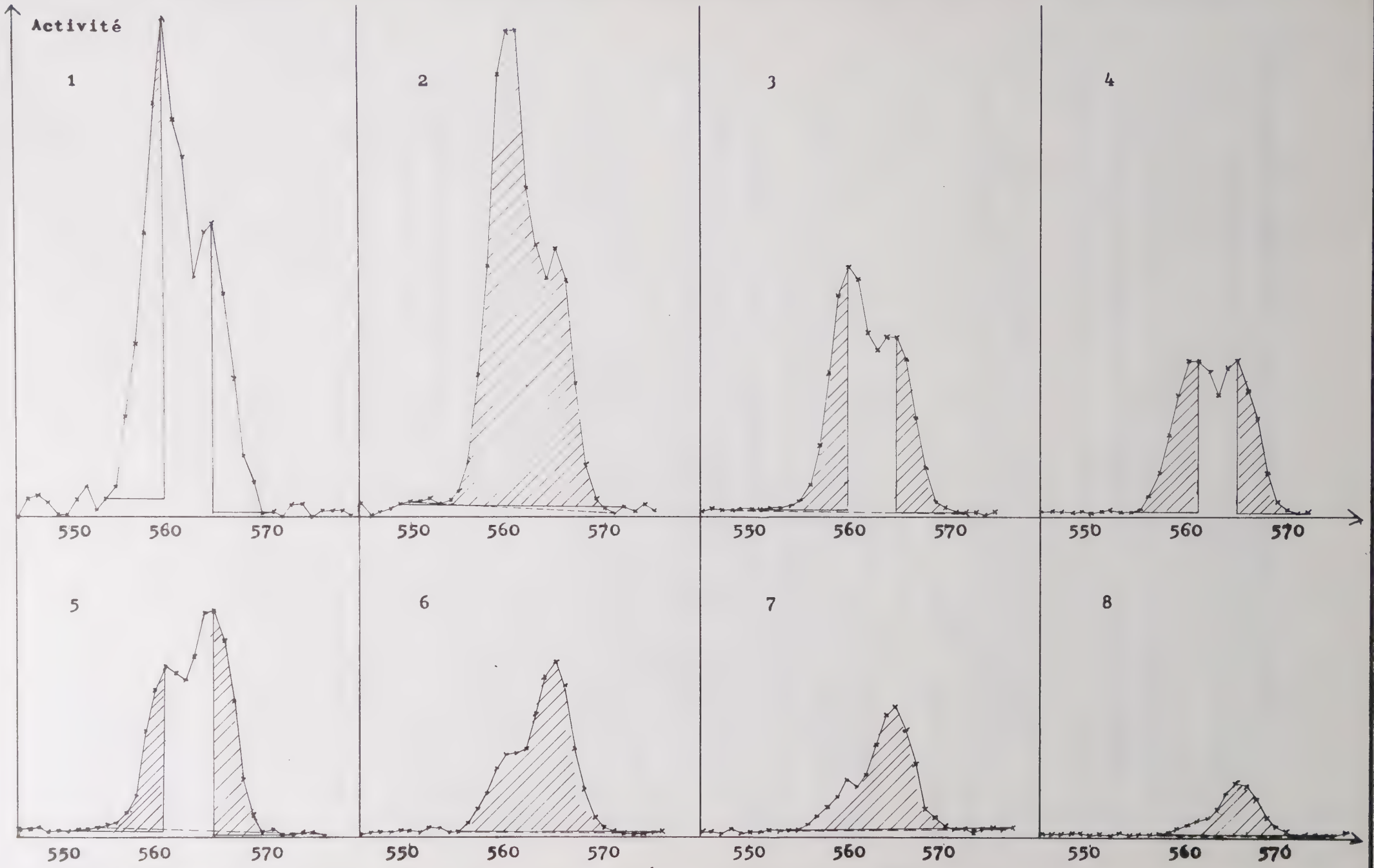


FIGURE 8 Spectres de pics composés des isotopes ^{76}As à 559,3 KeV et ^{122}Sb à 564 KeV

a) Les erreurs statistiques sur les mesures d'activité sont faibles et augmentent progressivement pour l'antimoine avec le temps de décroissance.
La différence entre les différentes teneurs obtenues sera, par conséquent, peu redevable aux erreurs statistiques sur les mesures de radioactivité.
En observant la figure 8 représentant les spectres, on remarque que la contribution de l'^{76}As est prépondérante jusqu'au spectre n° 4, ou les deux pics du doublet sont équivalents.
Après l'arsenic décroissant plus rapidement que l'antimoine, le pic à 564 KeV dû à ^{122}Sb devient de plus en plus important par rapport à celui à 559,2 KeV dû à ^{76}As.

Résultats obtenus par le programme Gretel

Pour les spectres n° 1, 3, 4, 5 le programme Gretel détecte les deux pics du pic doublet et les résultats sont reproductibles à 20%.
Dans le spectre n°2, le sommet du deuxième pic étant très rapproché du sommet du premier pic, l'opération du lissage réduit le pic doublet à un pic simple et le programme ne détecte plus qu'un seul pic, celui-ci est évidemment plus large qu'un pic dû à un seul isotope.
Le programme attribue le pic à ^{76}As à 559 KeV, le résultat obtenu pour cet isotope est évidemment plus élevé que les résultats précédents.

Dans les spectres 6, 7, 8, l'arsenic n'est plus détecté et le programme attribue les pics à l'antimoine. La contribution de ^{76}As aux pics attribués à ^{122}Sb, étant de plus en plus faible, les valeurs obtenues pour l'antimoine diminuent et se rapprochent des valeurs obtenues pour les pics précédents des spectres 1, 3, 4, 5, pics faisant partie des doublets.

Résultats obtenus par le programme Laben

Le programme Laben ne détecte pas les pics dans le premier et le quatrième spectre, le test de symétrie appliqué au pic simple n'étant pas satisfait.
Les spectres n°2 et 3 fournissent quant à eux des résultats pour l'arsenic seul et les spectres n° 5, 6, 7, 8 des résultats pour l'antimoine seul.

Ces résultats qui englobent respectivement l'activité dûe au second isotope, sont évidemment plus élevés que ceux obtenus par le programme Gretel dans le cas de celui-ci trouve des doublets.
Pour les pics n° 6, 7, 8, les résultats obtenus par les deux programmes sont identiques, le programme Gretel ne détectant dans ces spectres que l'isotope antimoine.

c) Après avoir observé les différents résultats fournis par les deux programmes, nous pouvons faire les remarques pratiques suivantes :

Dans le cas où l'on se trouve devant un spectre inconnu, il est dangereux de n'appliquer d'une part, le test de symétrie seulement à la recherche de pic simple et d'autre part d'effectuer un test de symétrie trop souple. En effet, dans le cas de la présence de doublet, on risque ou bien de ne pas détecter du tout des isotopes faisant partie de ce doublet, même si les activités de ces isotopes sont élevées, ou bien on ne détecte qu'un seul isotope du pic doublet et dans le calcul de la surface de celui-ci, on englobe l'activité dûe au second isotope non détecté.
D'autre part, avec un test de symétrie trop souple, on risque de détecter des pics qui ne sont pas des pics photoélectriques comme par exemple les bosses compton.
Le programme Gretel quant à lui, évite le plus souvent le premier écueil de ne pas détecter les isotopes formant un pic doublet quant les activités respectives le permettent et d'autre part un test de symétrie plus rigoureux permet d'éliminer des pics qui ne sont pas des pics photoélectriques.
Dans l'un et l'autre programme, pour être en mesure de rejeter des résultats inexacts, il est nécessaire d'avoir des indications supplémentaires sur la nature du pic détecté, par exemple, le nombre de canaux entrant dans le calcul de l'aire de la surface ou le calcul de la largeur à mi-hauteur de celui-ci (FWHM), ces données permettant de reconnaître des pics trop larges dûs à plusieurs isotopes.

IV SEPARATIONS RADIOCHIMIQUES AU MOYEN DES SEPARATEURS MINERAUX (16, 17, 18)

Depuis plusieurs années, le laboratoire du Prof. Girardi a introduit et développé l'emploi des séparateurs minéraux comme moyen de séparation en analyse par activation.
Nous allons décrire comment on peut prévoir un schéma théorique de séparations par l'étude systématique des nombreux résultats obtenus sur ces séparateurs minéraux.

1) Examinons d'abord les principaux avantages et inconvénients qu'offre l'emploi des séparateurs inorganiques comme moyen de séparations radiochimiques.

   a) Les facteurs de décontamination dépendent du séparateur et de l'élément à éliminer. Ces coefficients peuvent être extrêmement élevés (par ex. plus de 10^{10} dans le cas de la séparation du ^{24}Na sur le pentoxyde d'antimoine hydraté) (19)

   b) La capacité de rétention est souvent faible, et pour un même séparateur, la capacité varie selon les ions. Au-dessus de la valeur de saturation, le comportement de l'ion par rapport au séparateur peut être complètement différent.
   Les faibles valeurs de capacité ne limitent pas l'emploi des séparateurs pour les séparations radiochimiques dans le dosage des traces; par contre l'utilisation des séparateurs pour éliminer une matrice active semble assez limité. Cependant une étude approfondie du comportement du couple ion/séparateur dans diverses conditions peut amener à découvrir les cas où un ion est fixé par un séparateur non seulement à l'état de trace mais en quantité appréciable. En étudiant attentivement la fixation du Fer sur SnO_2 dans différents milieux et à diverses températures, N. Deschamps et Ch. Cleyrergue[20] ont remarqué que la capacité du SnO_2 pour le fer croit lorsque la température augmente et lorsque la concentration en acide nitrique diminue.

En milieu HNO_3 0, 1N et à 80° C - 100° C, ils fixent jusqu'à 26 mg de fer par g de SnO_2. En utilisant ces conditions particulières, ces auteurs ont pu développer un nouveau schéma d'analyse des impuretés dans le fer éliminant en début d'analyse toute la radioactivité dûe à la matrice fer.

c) Les séparations au moyen des séparateurs sont le plus souvent effectuées en colonnes chromatographiques . L'usage de ces colonnes est très simple. Il suffit de percoler la solution contenant les ions à séparer sur une colonne remplie du séparateur choisi et ensuite de procéder à un lavage soigneux de la colonne. La préparation de la colonne avant son utilisation consiste seulement en un lavage de celle-ci dans les mêmes conditions que pour la séparation. Les conditions d'utilisation d'un séparateur (par ex. longueur, diamètre de la colonne, température, débit) peuvent être facilement modifiées et adaptées à chaque cas particulier. Au cours d'un schéma de séparation, il est aisé de supprimer ou d'ajouter une colonne selon les besoins de l'analyse. Il est parfois nécessaire d'effectuer les séparations en bain, avec agitation, en particulier quand la cinétique de réaction est lente ou que la granulométrie trop fine du séparateur ne permet pas son utilisation en colonne.

d) Les colonnes pouvant être de petite dimension (volume ordinaire 2-3 ml) et le degré de granulométrie de la plupart des séparateurs commerciaux permettant des vitesses d'écoulement élevées (1-3 ml/min) les séparations sont très souvent rapides.
Dans des cas particuliers il est toujours possible d'exercer une pression au dessus d'une colonne.
Dans le cas de séparation en bain, le temps d'agitation est rarement supérieur à 20 min.

e) Comme il est très rare qu'un seul élément soit fixé sur un séparateur l'utilisation de ceux-ci est principalement indiquée dans le cas de séparations par groupe d'éléments.

f) Les séparateurs étant le plus souvent utilisés en colonne, il est possible de mettre celles-ci en série et d'employer des systèmes automatiques comme dans le cas des résines échangeuses d'ions. En utilisant des colonnes de SnO_2 sous différentes conditions, N. Deschamps et Ch. Cleyrergue (21) ont ainsi automatisé l'analyse des impuretés dans le fer ce qui leur a permis, vu la grande radioactivité des échantillons, d'effectuer l'analyse en cellule blindée ou derrière des murs de plomb et d'augmenter le nombre d'analyses pour faire face à la demande.

En résumé, nous pouvons dire que les principaux avantages qu'offrent les séparateurs minéraux pour les séparations radiochimiques sont leur grand facteur de décontamination, la simplicité et la souplesse de leur utilisation, la rapidité des séparations, les possibilités d'automatisation et leur spécificité pour les séparations en groupe d'éléments.
Les principales limitations observées à leur utilisation sont, en général, leur faible capacité et la complexité des mécanismes de réaction qui ne permettent pas de prévoir ou d'extrapoler des résultats.
Il est à noter également, que le mode de préparation des séparateurs peut influer considérablement leurs propriétés. Ainsi, deux séparateurs de même dénomination mais provenant de firmes différentes peuvent avoir des comportements très différents vis à vis de certains ions. Il est donc important de définir les conditions standards de préparation de ces produits et de les tester avant leur utilisation.

2) Constitution d'une bibliothèque d'informations

Le nombre élevé de séparateurs minéraux combiné à la diversité des milieux où ils sont efficaces, conduit à la nécessité d'effectuer un grand nombre d'essais difficilement exploitables rapidement. C'est pourquoi l'équipe du Prof. Girardi a étudié d'une façon systématique l'action de divers séparateurs en différents milieux sur tous les éléments (13).
Les éléments étudiés, les séparateurs, les différents milieux et les conditions expérimentales des essais ont été standardisées. Ces conditions consistent à faire passer l'ion radioactif contenu dans 5 ml d'une solution acide définie, sur une colonne chromatographique.

(7mm diamètre X 30 mm longueur), remplie du séparateur choisi, et ensuite de laver la colonne avec 30 ml d'une même solution acide.
Les mesures d'activité des solutions éluées et des colonnes sont effectuées normalement en spectrométrie γ .

Pour chaque couple, le comportement des différents ions (66 au max) est évalué et classé en quatre catégories:

1) ion élué à plus de 95%
2) ion retenu à plus de 95%
3) ion partiellement retenu (entre 5% et 95%)
4) comportement incertain ou inconnu

En changeant la nature du séparateur, la nature et la molarité de l'acide, 74 couples colonnes/solutions ont été testées et 3010 résultats obtenus. Après élimination, de séparateurs et de milieux ne conduisant pas à des résultats intéressants, 11 séparateurs et 11 milieux ont été finalement retenus.
Les résultats ont été rassemblés dans une première bibliothèque.
Le laboratoire d'Ispra s'étant associé à 3 autres laboratoires ("Pierre Sue" laboratoire de Saclay, le Centre Radiochimique du CNR à Pavie, le laboratoire de radioéléments de l'Université de Liège) en vue de recueillir de nouveaux résultats, il a été décidé d'élargir la bibliothèque d'informations en vue d'obtenir un plus grand choix de conditions expérimentales. 15 nouveaux séparateurs et 11 nouveaux milieux ont été ajoutés à la bibliothèque initiale[22]. Ceux-ci avec leur nom de code sont repris dans le tableau II. On remarque que les résines anioniques et cationiques échangeuses d'ions sont aussi classifiées dans le tableau et ont donc été testées dans les conditions standardisées.
Dans la nouvelle bibliothèque on a tenu compte aussi des résultats obtenus en bain. Afin de concilier les résultats obtenus en colonne et ceux obtenus en bain, il a été nécessaire d'adopter une nouvelle nomenclature pour évaluer le comportement des différents ions dans chaque couple séparateur/milieu. Les nouvelles conventions sont reprises dans le tableau III.

TABLEAU II

BIBLIOTHEQUE D'INFORMATIONS CONCERNANT LES SEPARATEURS MINERAUX POUR UNE EVALUATION RAPIDE DE SEPARATIONS RADIOCHIMIQUES

Séparateurs minéraux	Nom de code	Milieux		Nom de code
oxyde de manganèse hydraté	HMD	acide nitrique	0,1M	01N
			1M	1N
oxyde de manganèse anhydre	AMD		3M	3N
			7M	7N
oxyde d'aluminium	AAO		14M	14N
pentoxyde d'antimoine hydraté	HAP	acide chlorhydrique	0,1M	01C
			1M	1C
phosphate de zirconium	ZPH		3M	3C
oxyde d'étain	TDO		6M	6C
sulfure de cuivre	CUS		12M	12C
chlorure de cuivre	CUC	acide perchlorique	1M	1P
résine anionique	AER		6M	6P
résine cationique	CER	acide fluorhydrique	6M	6F
oxalate céreux	COX	acide sulfurique	1M	1S
oxyde ferrique	FTO	acide acétique	0,1M	01A
sulfure de plomb	PBS	acide bromhydrique		B
acide pertitanique	TIP	acide iodhydrique		I
phosphate de chrome	CPH	eau		H_2O
sulfure de molybdène	MOS	hydroxyde de sodium	0,1M	01H
oxyde de tungstène	WTO		1M	1H
ferrocyanure de nickel	NFC	hydroxyde d'ammonium	0,1M	01J
fluorure de calcium	CAF	nitrate d'ammonium	0,1M	1MX
chromate de lanthane	LAC,	- acide nitrique	0,01M	
cadmium	COM			
ferrocyanure de zinc	ZFC			
bromure de molybdène	MOB			
oxyde de titane	TIO			
pentoxyde de tantale	TPO			
pentoxyde de niobium	NPO			

TABLEAU III

CONVENTIONS INDIQUANT LE COMPORTEMENT DES IONS ENVERS CHAQUE COUPLE SEPARATEUR / MILIEU.

Le rendement est indiqué par un symbole de deux lettres.

Première lettre

C : essai effectué sur une colonne dont le rapport hauteur/diamètre = 5/1. Absorption = 1 volume de colonne. Lavage = 10 volumes de colonne.
Débit : .1 ml / minute
Les résultats sont exprimés en % absorbés.

B : essai en bain. Les résultats sont exprimés en coefficient de distribution D_B

P : rendement probable en colonne, obtenu par interpolation à partir d'autres essais.

X : l'essai ne peut être effectué

/ : les résultats ne sont pas reproductibles.

Deuxième lettre

	essai en colonne (première lettre C ou P)	essai en bain (première lettre B)
0	0 - 5% absorption	D_B 0 - 50
1	5 - 20 "	" 50 - 200
2	20 - 30 "	" 200 - 300
3	30 - 40 "	" 300 - 400
4	40 - 50 "	" 400 - 500
5	50 - 60 "	" 500 - 600
6	60 - 70 "	" 600 - 700
7	70 - 80 "	" 700 - 800
8	80 - 95 "	" 900 -1000
9	> 95 "	" > 1000

On remarque que certains résultats notés avec la lettre P sont des résultats extrapolés. Ceux-ci doivent, évidemment être utilisés avec prudence pour les raisons indiquées précédemment. On verra cependant plus avant, l'intérêt d'insérer ces résultats dans la bibliothèque.
Les résultats obtenus en bain sont indiqués selon la valeur du coefficient de distribution D_B qui est le rapport entre la quantité d'élément fixé et de celle restant en solution.
Sous la forme du tableau périodique, la figure 9 rend compte du comportement des différents ions dans le cas d'un couple séparateur/ion déterminé.
La bibliothèque des informations est ainsi constituée de tables similaires.
Au fur et à mesures de données nouvelles, la bibliothèque peut être mise facilement à jour.

3) Utilisation des données contenues dans la bibliothèque

La bibliothèque relatant des milliers de données, il a été nécessaire de chercher des moyens d'utiliser celles-ci d'une manière rapide et rationnelle en vue de prévoir des schémas de séparations radiochimiques.
Deux voies ont été retenues par F. Girardi : la première est basée sur l'usage d'un système de cartes perforées, la seconde sur l'utilisation d'un ordinateur[23].

a) système utilisant les cartes perforées

Les informations contenues dans les tables peuvent être arrangées sous la forme d'une matrice à trois dimensions avec les ions, les milieux et les séparateurs comme paramètres et cela à l'aide de cartes perforées.
Afin d'exploiter au maximum les données de la bibliothèque révisée, il a été décidé par les laboratoires intéressés, d'effectuer quelques changements quant à la constitution des cartes perforées. En particulier, à la place de la carte unique par élément chimique de l'ancien système (figure 10), dans le nouveau système deux cartes de couleurs différentes seront nécessaires par élément chimique, une carte pour les résultats d'adsorption et une carte pour les résultats d'élution.

EURATOM - C.C.R. ISPRA - CETIS

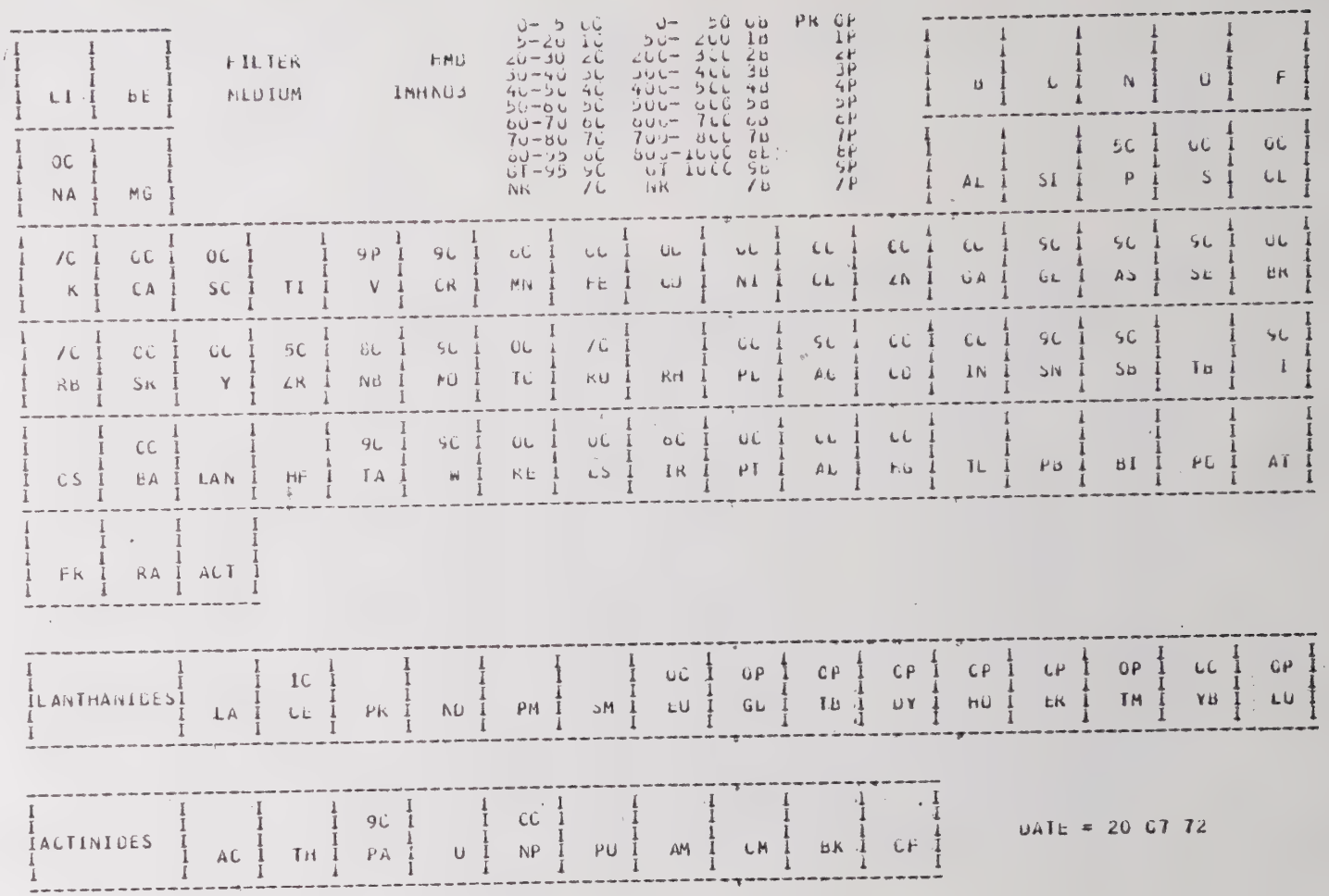


FIGURE 9

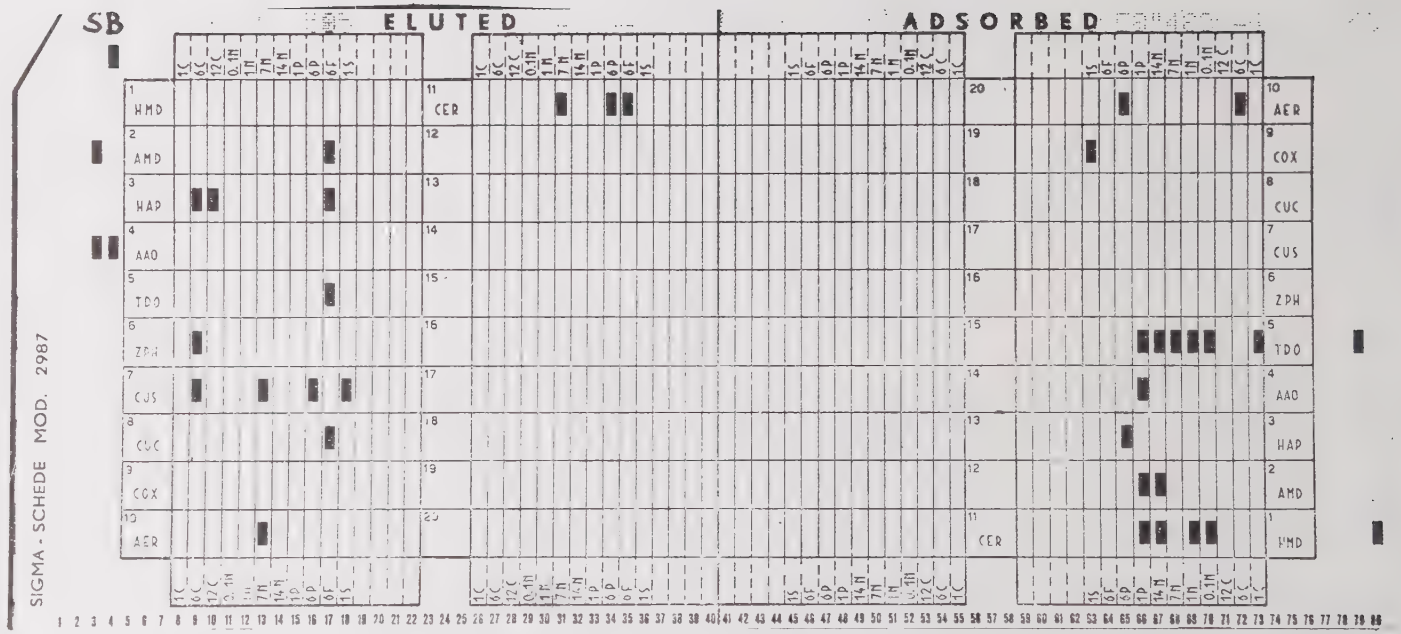

SB
ELUTED
ADSORBED
SIGMA - SCHEDE MOD. 2987
1 WMD
2 AMD
3 WAP
4 AAO
5 TDO
6 ZPH
7 CUS
8 CUC
9 COX
10 AER
11 CER
12
13
14
15
16
17
18
19
20
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80

FIGURE 10

Le comportement de l'élément sera indiqué par une perforation qui sera soit une perforation ordinaire réalisée par équipement mécanographique, soit une perforation spéciale effectuée à l'aide d'un stylet. De même que dans l'ancien système chaque carte contient un diagramme milieu/séparateur. Sur la première carte (carte "Eluted"), un trou est perforé à l'intersection milieu/séparateur quand l'élément correspondant à la carte est élué dans cette combinaison; sur la seconde carte (carte "Adsorbed") une perforation signifie que l'élément est adsorbé. Les perforations ordinaires correspondent uniquement aux comportements annotés C1, D1 (élution 95%), C9, D9 (adsorption >95%). Les perforations spéciales correspondent aux résultats extrapolés P1 (élution >95%), P9 (adsorption > 95%).
Les essais ne pouvant être réalisés pour le couple milieu/séparateur dans le cas ou le séparateur est soluble dans le milieu considéré, la position correspondant à ce cas spécial est noircie sur la carte.
Tous les autres cas de comportement repris dans la bibliothèque générale (inconnu, irréproductible, élution ou adsorption partielle) ne sont pas repris par ce système de cartes perforées.
Pour chercher les conditions dans lesquelles un ion A peut être séparé d'un ion B, il suffit de superposer la carde "eluted" de l'ion A et la carte "Adsorbed" de l'ion B ou inversément.
Les perforations communes aux deux cartes, indiquent les combinaisons milieu/séparateur pour lesquelles le comportement de l'ion A est opposé à celui de l'ion B et donc les conditions dans lesquelles A peut être séparé de B. Selon le genre de perforation, on se rend compte si les conditions de séparation ont été testées ou si les résultats ont été extrapolés.

On peut procéder d'une manière analogue pour séparer divers ions en deux groupes.

L'utilisation de ce système de cartes perforées sera illustré plus en détail lors de l'établissement d'un schéma pour l'analyse d'impuretés dans l'aluminium.
Ce système a le grand avantage d'être simple et très rapide.

b) Programme d'ordinateur

Toutes les données de la bibliothèque rassemblées sous la forme de tableaux périodiques, avec les codes révisés indiqués plus avant, ont été reprises sur cartes perforées et ensuite sur bande magnétique afin d'y être introduites dans l'ordinateur.
Au fur et à mesure des nouvelles données, la bibliothèque est facilement mise à jour. Il suffit d'y introduire une nouvelle carte perforée avec les paramètres milieu/séparateur/ion/comportement.

La bibliothèque introduite dans l'ordinateur a permis d'obtenir une plus complète exploitation des informations en utilisant le programme appelé "SERACE". Celui-ci est écrit en Fortran pour un ordinateur IBM 360/65. Ce programme est basé sur l'exécution d'opérations logiques sur une matrice provenant de la bibliothèque d'informations ou le comportement des différents ions est classé en quatre catégories comme il a été dit précédemment.
Le programme permettra d'obtenir toutes les suites possibles de séparations soit d'un ion soit d'un groupe d'ions, d'autres ions ou groupe d'ions interférants et ceci après examen du comportement des différents éléments vis à vis de chacun des couples milieu/séparateur. Les séparations pourront se faire en une étape par adsorption complète de l'ion à isoler et élution complète des autres ions ou inversement.
Dans d'autres cas, la séparation complète d'un élément devra être effectuée en plusieurs étapes, par exemple : par adsorption sur un séparateur en même temps que d'autres éléments et ensuite élution sélective de l'élément à isoler.
Dans les conditions actuelles du développement des séparateurs minéraux et en vue de l'établissement d'un schéma de séparations de plusieurs radioisotopes, le système de cartes perforées offre beaucoup plus de souplesse d'utilisation. En effet, les réponses étant immédiates dans ce dernier système, il est possible de changer très rapidement et

facilement les données d'entrée quand les solutions proposées précédemment ne sont pas satisfaisantes.

Par contre, le programme plus général, pourrait être facilement élargi à des séparations radiochimiques basées sur d'autres méthodes que les séparateurs minéraux et dans une version plus avancée, pourrait fournir des informations plus complètes sur les séparations à choisir selon certains critères chimiques à établir.

Il est évident que les deux systèmes, cartes perforées et programme d'ordinateur ne sont qu'un outil pour l'établissement d'un schéma de séparations, outil qui aidera l'analyste à choisir certaines voies de séparation, tout en limitant le nombre d'essais préliminaires; les séparations devront cependant, être toujours soigneusement testées dans les conditions exactes de l'analyse.

4) Etablissement d'un schéma de séparations chimiques

Afin d'établir un schéma de séparations chimiques pour un certain type d'échantillons, nous nous aiderons des informations fournies par une analyse rapide d'un échantillon conduite de la façon suivante : irradiation de l'échantillon, analyse instrumentale par spectrométrie γ à l'aide d'un détecteur au Ge (Li), dissolution de l'échantillon, séparation chimique de l'élément ou des éléments qui fournissent des activités prépondérantes et analyse instrumentale des différents groupes ainsi formés.
Dans notre cas, les séparations radiochimiques seront essentiellement basées sur l'emploi des résines Dowex et des séparateurs minéraux.
Pour le choix des séparateurs et des milieux de séparations, nous utiliserons le système de cartes perforées.
La séparation des éléments en différents groupes est subordonnée à différents paramètres :

a) La nature chimique de l'échantillon impose le milieu de dissolution.

b) La nature de l'isotope ayant l'activité prépondérante (souvent dûe à la matrice de l'échantillon) déterminera la première séparation chimique

c) La formation de groupes sera basée d'une part sur les propriétés chimiques des éléments à séparer, sur leur comportement vis à vis des résines et des séparateurs minéraux et d'autre part sur les propriétés radioactives des isotopes. Il faut tenir compte des périodes des isotopes formés pour que l'activité d'un isotope de longue période ne masque pas l'activité d'un isotope de période plus courte, et des énergies du rayonnement gamma pour que dans le spectre d'un groupe d'éléments, chaque isotope aie au moins un pic caractéristique ou qu'un isotope ne puisse être confondu avec le fond compton d'un pic d'énergie plus élevée.

V - STANDARDS ET MONITEURS DE FLUX (24, 25, 26, 27, 28)

La méthode la plus utilisée en analyse par activation est la méthode comparative; elle consiste à irradier dans les mêmes conditions et avec l'échantillon des quantités connues d'un ou des éléments à déterminer. Généralement, l'échantillon et les standards sont irradiés en même temps dans la même capsule.

Pour les dosages de routine ou quand il faut déterminer un grand nombre d'éléments dans un même échantillon, cette méthode demande un travail assez long que ce soit pour la préparation ou pour le traitement après irradiation des standards.

Utiliser une méthode absolue éliminant les standards ferait gagner énormément de temps. Malheureusement, les incertitudes qui existent encore dans la connaissance des constantes nucléaires des éléments, nécessaires aux calculs, font que cette méthode est délicate à employer.

Cependant, on peut remédier à cet inconvénient si les constantes incertaines sont déterminées expérimentalement en irradiant des poids connus des éléments avec un moniteur de flux. Il suffit ensuite d'irradier l'échantillon inconnu avec un moniteur de flux semblable qui servira de comparateur unique pour plusieurs éléments.

1) Détermination du facteur "k" :

Le développement mathématique suivant permet de comprendre plus aisément le problème.

L'activité A^{t_2}, d'un radioisotope, mesurée un temps t_2 après la fin de l'irradiation est donnée par la formule :

$$A^{t_2} = \Phi \sigma \delta n (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} \qquad (6)$$

de Φ = Flux de particules

σ = section efficace de la réaction nucléaire

δ = abondance isotopique de l'isotope de l'élément donnant lieu à la réaction envisagée

n = nombre d'atomes de l'élément

λ = constante radioactive de l'élément

$n = \frac{W N_o}{M}$ ou W = poids de l'élément irradié

N_o = nombre d'Avogadro

M = poids atomique de l'élément

$\lambda = \frac{0,693}{T}$ T = période ou demi-vie

$(1 - e^{-0,693 \frac{t_1}{T}})$ = S facteur de saturation

$e^{-0,693\, t_2/T}$ = D facteur de décroissance

La formule (6) devient

$$A = \Phi \sigma \delta \left(\frac{W N_o}{M}\right) S \quad D \qquad (7)$$

Le poids W de l'élément irradié est donc égal à :

$$W = \frac{A \quad M}{\Phi \sigma \delta \; N_o \; S \; D} \qquad (8)$$

L'activité A en désintégration par sec. est reliée à l'activité du photopic A_p mesurée en coups par minute, par la relation suivante :

$$A = \frac{A_p}{E\, a}$$

ou E est l'efficacité du détecteur pour l'énergie γ mesurée

a est l'abondance de la raie γ dans le schéma de décroissance.

La formule (8) devient :

$$W = \frac{A_p}{\Phi \; S \; D} \quad \frac{M}{\sigma \; \delta N_o \; Ea} \qquad (9)$$

Par irradiation d'un poids connu (W^*) d'un élément utilisé comme moniteur de flux, on déterminera le flux

$$\Phi = \frac{A^*_p}{S^* D^* W^*} \quad \frac{M^*}{\sigma^* \delta^* N_o E^* a^*} \qquad (10)$$

l'astérisque se rapportant au moniteur de flux.

En substituant dans l'équation (9), Φ par la valeur obtenue en (10), il vient :

$$W = k \quad \frac{A_p}{A^*_p} \quad \frac{S^* D^*}{SD} \quad W^* \qquad (11)$$

$$\text{ou } k = \frac{\frac{\sigma^* \delta^* N_o E a}{M^*}}{\frac{\sigma \delta N_o E a}{M}} \qquad (12)$$

Si k est calculé au moyen de l'équation (12) à partir des données de la littérature, cela revient à utiliser la méthode absolue. Par contre, on peut obtenir la valeur de k à partir de l'équation (11), en irradiant un poids connu de l'élément pour lequel on veut déterminer k et de l'élément utilisé comme moniteur de flux; en mesurant les activités obtenues A_p et A^*_p, les facteurs de saturation S et S^* et de décroissance D et D^*, la méthode devient expérimentale

$$k = \frac{A^*_p}{A_p} \quad \frac{SDW}{S^* D^* W^*} \qquad (13)$$

Le facteur "k" est donc en fait le rapport des activités spécifiques du moniteur de flux et de l'élément après une irradiation commune, à activité de saturation (S = 1) et pour un temps de décroissance égal à zéro (D = 1).

Une fois k déterminé, l'échantillon inconnu peut être irradié avec un poids connu de moniteurs de flux (W^*) et en utilisant à nouveau l'équation (11), on peut déterminer le poids W de l'élément correspondant au coefficient k.

Cette méthode est valable à condition que les coefficients σ et E apparaissant dans l'équation (12) soient constants au cours de toutes les déterminations de k et des analyses successives.

Les limites d'application de la méthode dépendent donc, d'une part des variations du spectre d'énergie des neutrons lors de l'irradiation (σ) et des erreurs dûes aux conditions de comptage (E) des différents échantillons et moniteurs de flux.

Le réacteur Ispra-1 utilisé pour les irradiations est un réacteur utilisant de l'eau lourde comme modérateur et le flux épithermique n'excède jamais plus de 1,5% du flux thermique dans les positions d'irradiations dans le réflecteur de graphite, positions utilisées avec la méthode du comparateur unique.

2) Détermination du facteur "A"

En pratique, pour les différents isotopes, on ne détermine pas exactement le facteur "k" mais un facteur appelé "A" proportionnel à "k".

Le facteur "A" est égal pour chaque isotope à :

$$"A" = \frac{S_{(A)} D_{(A)} W_{(A)}}{A_{p(A)}} \Phi_{(A)} \qquad (14)$$

$\Phi_{(A)}$ étant le flux mesuré à l'aide du moniteur de flux, lors de l'irradiation d'un poids connu de l'échantillon, servant à déterminer le facteur "A" pour l'isotope considéré.

Le facteur "A" représente donc l'inverse de l'activité spécifique (cpm/μg) de l'isotope considéré, pour un flux égal à un, à activité de saturation et pour un temps de décroissance égal à zéro.

Des formules (9) et (12), on déduit successivement

$$"A" = \frac{M}{\sigma \delta N_o E a} \qquad (15)$$

$$"A" = k \frac{M^*}{\sigma^* \delta^* N_o E^* a^*} \qquad (16)$$

On appelera x^* le terme $\frac{M^*}{\sigma^* \delta^* N_o E^* a^*}$ regroupant les constantes se rapportant au moniteur de flux. Une fois le facteur "A" déterminé, lors de l'irradiation de l'échantillon inconnu et d'un poids connu du moniteur de flux (W^*), on déterminera le poids W de l'élément correspondant au facteur "A", selon la formule (18) qui dérive de la relation (11) de la façon suivante :

$$W = \frac{"A"}{x^*} \quad \frac{A_p}{S\,D} \quad \frac{S^*\,D^*\,W^*}{A^*_p} \qquad (17)$$

De la relation (10), on déduit la valeur du terme $\frac{S^*\,D^*\,W^*}{A^*_p}$ se rapportant au moniteur de flux

$$\frac{S^*\,D^*\,W^*}{A^*_p} = \frac{\frac{M^*}{\sigma^* \delta^* N E^* a^*}}{\Phi} = \frac{x^*}{\Phi}$$

Φ étant le flux mesuré lors de l'irradiation de l'échantillon inconnu.

$$W = \frac{"A"}{x^*} \quad \frac{A_p}{SD} \quad \frac{x^*}{\Phi}$$

$$W = "A" \quad \frac{A_p}{SD\,\Phi} \qquad (18)$$

Comme il a été dit précédemment, dans le cas du calcul du facteur "k", cette méthode est valable uniquement, si les coefficients σ et E apparaissant dans la relation (15), sont constants au cours de toutes les déterminations du facteur "A" et des analyses successives.

On remarque que dans la relation (15), interviennent seulement les constantes relatives aux éléments et non plus au moniteurs de flux comme c'était le cas dans la relation (12), relative au facteur "k".

Cependant, pour mesurer les flux, lors des différentes irradiations, il est nécessaire d'utiliser une méthode pour laquelle n'intervient pas de mesures théoriques de constantes.

Le moniteur de flux généralement utilisé est un alliage Al-Mg à 1% de cobalt. Après décroissance des courtes vie, le ^{60}Co est mesuré.

3) Mesure des flux

Pour la mesure des différents flux, on procède en pratique de la manière suivante.

On mesure dans les mêmes conditions les activités dûes d'une part à un fil d'aluminium standard contenant une certaine quantité de ^{60}Co dont on connait le nombre de désintégration par sec. et d'autre part au fil d'aluminium - cobalt ayant servi de moniteur de flux lors de l'irradiation.

Les activités en cpm obtenues pour les photopics dus au ^{60}Co dans les deux fils, sont relativement aux activités absolues en désintégrations par min., dans les rapports suivants :

$$\frac{A_{\text{absolue}}\ {}^{Co}_{\text{standard}}}{A_{\text{p mesurée}}\ {}^{Co}_{\text{standard}}} = \frac{A_{\text{absolue}}\ {}^{Co}_{\text{moniteur}}}{A_{\text{p mesurée}}\ {}^{Co}_{\text{moniteur}}}$$

$$A_{\text{absolue}}\ {}^{Co}_{\text{moniteur}} = \frac{A_{\text{absolue}}\ {}^{Co}_{\text{standard}}}{A_{\text{p mesurée}}\ {}^{Co}_{\text{standard}}} \times A_{\text{p mesurée}}\ {}^{Co}_{\text{moniteur}}$$

Connaissant de cette manière, l'activité en désint./sec dûe au moniteur de flux, on déduit de la formule (7), la valeur du flux Φ

$$\Phi = \frac{A_{\text{absolue}}\ {}^{Co}_{\text{moniteur}}}{\sigma\delta\left(\frac{W\ No}{M}\right) SD} \qquad (19)$$

Dans cette relation, une fois l'activité absolue déterminée les facteurs N_o d'Avogadro et M(poids atomique) étant des constantes, il reste à déterminer les facteurs S, D, σ et δ. Les facteurs S de saturation et D de décroissance, peuvent être déterminés avec une bonne précision pour chaque irradiation, σ et δ, par contre, sont des valeurs tirées de la bibliographie. Ces valeurs étant identiques dans chaque calcul de flux ($\Phi_{(A)}$ de l'irradiation servant à la recherche du facteur "A" et Φ lors de l'irradiation de l'échantillon inconnu), ne rentrent pas en ligne de compte, lors du calcul final à l'aide de la formule (13) de la concentration de l'élément, comme les relations suivantes le montrent :

$$W = \text{"A"} \frac{A_p}{SD\Phi}$$

$$W = \frac{S_{(A)}\, D_{(A)}\, W_{(A)}\, \Phi_{(A)}}{A_{p(A)}} \frac{A_p}{SD\Phi}$$

$$W = \frac{S_{(A)}\, D_{(A)}\, W_{(A)}}{SD} \frac{A_p}{A_{p(A)}} \frac{\Phi_{(A)}}{\Phi}$$

$$\text{avec } \frac{\Phi_A}{\Phi} = \frac{A_{\text{absolue du moniteur (A)}}}{W^*_{(A)}\, S^*_{(A)}\, D^*_{(A)}\, \sigma^*\delta^* \frac{No}{M}} \frac{W^*\, S^*\, D^*\delta^*\sigma^* \frac{No}{M^*}}{A_{\text{absolue du moniteur}}}$$

$$\frac{\Phi_A}{\Phi} = \frac{A_{\text{absolue du moniteur (A)}}}{W^*_{(A)}\, S^*_{(A)}\, D^*_{(A)}} \frac{W^* S^* D^*}{A_{\text{absolue du moniteur}}}$$

le symbole (A) se rapportant aux facteurs correspondant aux éléments et aux moniteurs de flux lors de l'irradiation servant à déterminer le facteur "A" et l'astéristique se rapportant aux facteurs répondant aux moniteurs de flux.

4) Détermination pratique des coefficients "A"

Nous avons déterminé les coefficients "A" relatifs aux isotopes utilisés pour doser les impuretés dans l'aluminium et dans la calcite.

a) Préparation et irradiation des échantillons

Des quantités connues de composés spectroscopiquement purs, scellés dans des tubes de quartz, ou des fils d'aluminium contenant des quantités connues d'un ou de plusieurs éléments (22), sont irradiés au réacteur Ispra-1, en même temps que deux fils d'un alliage d'aluminium magnesium contenant 1% de Cobalt, servant de moniteurs de flux. Après l'irradiation, les éléments sont dissous dans des solutions acides contenant des entraîneurs et pour la mesure des activités, on ne prend généralement qu'une partie aliquote de ces solutions

b) Conditions de comptage et calcul des coefficients "A"

Les mesures d'activité sont faites à l'aide du détecteur au Ge (Li) de 43 cm^3 utilisé pour l'analyse des échantillons d'aluminium et de calcite.
Les mesures d'activité des différentes sources contenues dans des bouteilles standards de 2,5 cm de diamètre c.à.d avec un volume de 1 ml sont toutes effectuées dans les mêmes dispositions géométriques et les aires des surfaces de chaque pic photoélectrique sont déterminées par le programme "Gretel" de la même façon que lors des analyses des échantillons inconnus.
On mesure le flux de neutrons lors de l'irradiation au moyen des fils Al - Mg - Co et on laisse décroître ceux-ci au moins un jour afin d'éliminer les activités des radioisotopes de courtes périodes produites par l'aluminium, le magnésium et les impuretés de l'alliage.
L'activité dûe au cobalt dans chaque fil est comparée avec l'activité de cobalt engendrée par un fil standard dont on connaît le nombre de désintégration par seconde, comme il a été expliqué précédemment.
Les coefficients "A" sont alors calculés pour les différentes raies produites par chaque radioisotope. Pour chacun de ceux-ci, on effectue plusieurs mesures de coefficient "A" après des préparations et des irradiations différentes et la valeur adoptée est la valeur moyenne de ces différentes mesures.

c) Dispositions géométriques

Dans l'analyse des échantillons inconnus il n'est pas toujours possible d'effectuer les mesures d'activité selon les dispositions géométriques utilisées pour la détermination des coefficients "A". C'est pourquoi on a calculé des rapports d'activité sous d'autres dispositions géométriques afin de pouvoir se reporter à la méthode du comparateur.
En pratique, on procède de la façon suivante :

On mesure l'activité d'une source composée de ^{60}Co ^{134}Cs et ^{152}Eu dans les dispositions géométriques standards, c.à.d. dans une bouteille de 2,5 cm de diamètre et avec un volume de 1 ml. La bouteille étant centrée sur

détecteur la source se trouve à une distance de 0,5 cm du sommet de celui-ci.
On mesure ensuite l'activité de la source sous d'autres dispositions géométriques susceptibles d'être utilisées lors des analyses.
On obtient ainsi des spectres composés de 15 pics principaux d'énergies variant de 123 KeV à 1410 KeV.

Les contenus des pics correspondant au spectre obtenu dans les dispositions géométriques standard, sont considérés comme représentant 100% de l'activité.
Pour les contenus des pics correspondant aux autres dispositions géométriques, on effectue à chaque fois les rapports d'activités pour les différentes énergies. Ces rapports sont reportés sur un diagramme avec les % d'activité en ordonnée et les énergies en abcisse.
Entre les différents points ainsi obtenus, on fait passer une droite $y = ax + b$ en utilisant la méthode des moindre carrés pour déterminer les coefficients a et b.
La figure (11) reprend les droites ainsi obtenues pour les différentes dispositions géométriques qui sont les suivantes :

- bouteille standard de 2,5 cm de diamètre volume 1 ml (100% d'activité)
  volume 5 ml
  volume 10 ml
  volume 15 ml
  volume 20 ml
- bouteille en verre de 2,5 cm de diamètre volume 1 ml
- porte échantillon pour le passeur automatique

Pour un pic d'énergie déterminée, mesuré dans une de ces dispositions géométriques, il est donc possible en se référant à la figure (11) d'effectuer un rapport d'activité afin d'utiliser le coefficient "A" calculé pour le radioisotope à l'énergie considérée.

d) exemples

Nous avons pu vérifier au cours des analyses d'échantillons d'aluminium

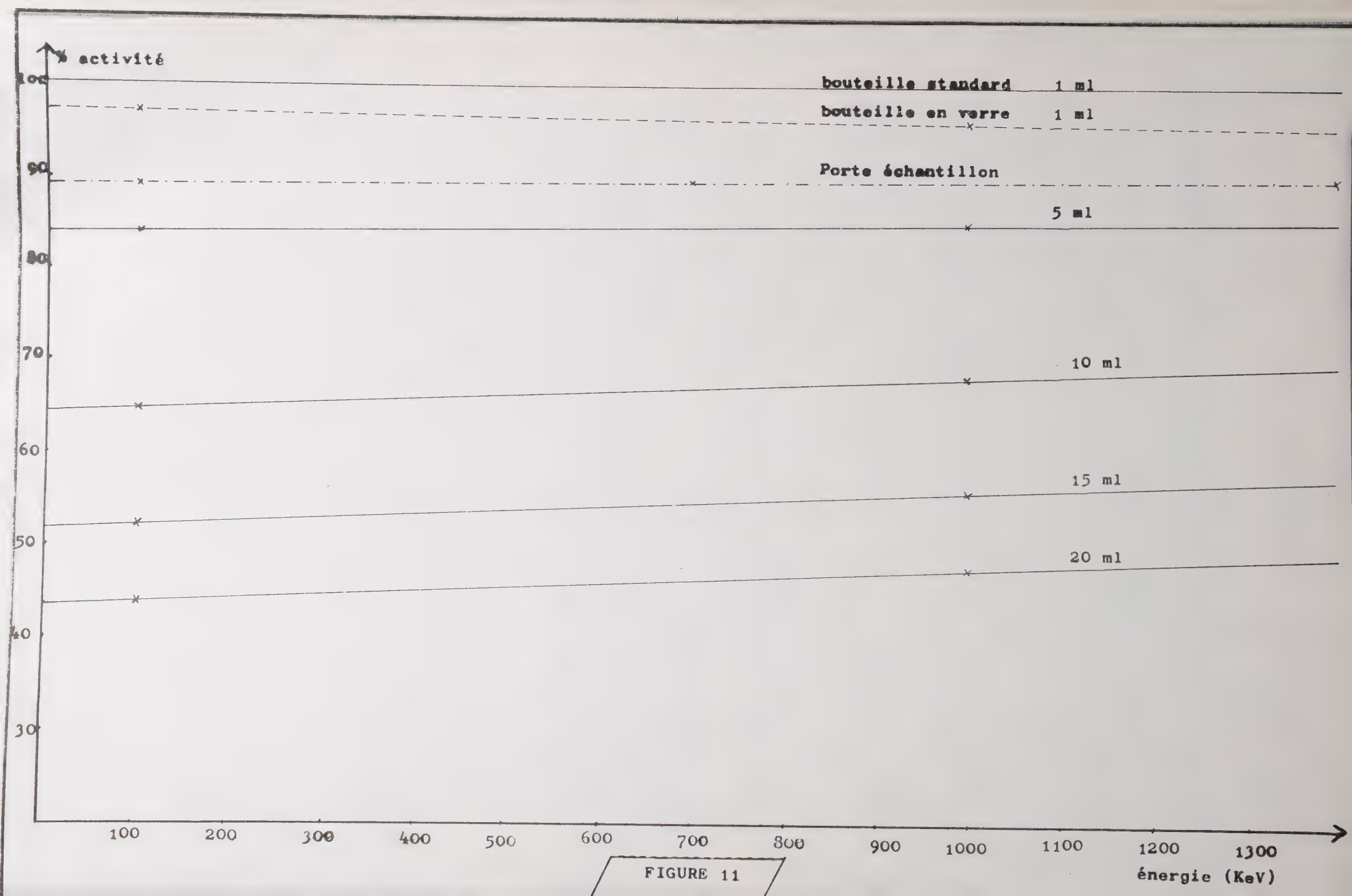

% activité
bouteille standard 1 ml
bouteille en verre 1 ml
Porte échantillon
5 ml
10 ml
15 ml
20 ml
100
90
80
70
60
50
40
30
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
énergie (KeV)

FIGURE 11

et de calcite, la validité de la méthode de standardisation décrite précédemment.

- quand il est possible de calculer la concentration d'un élément à l'aide de plusieurs pics d'énergies différentes, nous observons que les résultats obtenus à l'aide de ces différents pics et de leurs coefficients "A" respectifs sont très concordants - Nous montrons quelques exemples dans le tableau IV.

- nous avons eu aussi l'occasion d'effectuer des mesures d'activité d'un même échantillon sous différentes dispositions géométriques.
  Quelques exemples sont repris dans le tableau V.
  Les mesures d'activité se font :
  A : sur l'échantillon solide, assimilé à un volume d'1 ml
  B : sur une partie aliquote de l'échantillon dissout : volume 20 ml
  C : sur une autre partie aliquote après séparations chimiques; volume 20 ml ou géométrie du porte échantillon

On peut faire les observations suivantes :

- Les résultats correspondants aux mesures dans les conditions B et C concordent en général à moins de 10%

- Les valeurs obtenues dans le cas des mesures des échantillons solides (A) sont en général plus élevées que les valeurs obtenues dans les conditions B et C.
  Dans le cas de l'échantillon d'aluminium de 1ère électrolyse Al 2 la différence entre ces différents résultats est systématiquement $\simeq$ 25%.
  On peut en conclure qu'il est dangereux d'effectuer des mesures d'activité sur l'échantillon solide quand les dispositions géométriques de celui-ci n'étant pas bien définies, ne correspondent pas exactement aux conditions standards de la figure (11).
  Cette remarque est aussi valable quand on utilise la méthode comparative de standardisation ou il est également difficile d'effectuer les mesures d'activité de l'échantillon solide et des standards dans les mêmes dispositions géométriques.

TABLEAU IV

isotope	énergie en keV	calcite naturelle 1	calcite naturelle 2	calcite synthétique à haute teneur en Mn	calcite synthétique à basse teneur en Mn
^{46}Sc	889,4	0,175 ± 1%	1,04 ± 0,5%	0,105 ± 2,7%	0,0052 ± 6%
	1120,3	0,173 ± 1%	1,07 ± 0,4%	0,101 ± 2,2%	0,0055 ± 5%
^{233}Pa	311,8	0,82 ± 1,3%			
	299,9	0,87 ± 5,5%			
^{60}Co	1332,4			0,073 ± 3%	0,226 ± 1%
	1173,1			0,075 ± 6%	0,224 ± 1,3%
^{152}Eu	778,6	0,066 ± 6%	0,092 ± 8,5%	0,219 ± 3%	
	1407	0,061 ± 6%	0,099 ± 2,3%	0,215 ± 1,6%	0,0038 ± 8%
	344	0,063 ± 6%	0,100 ± 3%	0,219 ± 1%	0,0037 ± 5,4%
^{59}Fe	1098,6				81 ± 3,9%
	1291,5				81 ± 3,7%

Les résultats des analyses sont exprimés en ppm

Les résultats des analyses sont exprimés en ppm

TABLEAU V

élément	Al Super-suisse II			Al Super-suisse IV			Al 1e électrolyse (Al 2)			calcite naturelle		
	Solide A	20 cc B	C	Solide A	20 cc B	C	Solide A	20 cc B	C	Solide A	20 cc B	C
Cu	0,61	0,57	0,52 (PE)	0,57	0,54	0,51 (PE)						
Na	0,67	0,58	0,53 (PE)	0,63	0,55	0,56 (PE)						
Mn	0,108	0,102	0,101 (20 ml)	0,109	0,098	0,096 (20 ml)						
La	0,12	0,11	0,11 (20 ml)	0,12	0,11	0,12						
Sc							0,117	0,087	0,090 (PE)			
Cr							5,0	4,1	4,1 (PE)			
Zn							482	400	363 (20ml)			
Sr										963	975	1104 (20ml)
Ce										8,8	9,1	8 (PE)
Eu										0,24	0,23	0,22 (PE)

CHAPITRE III

ANALYSE DES IMPURETES DANS L'ALUMINIUM

Plusieurs auteurs (29,30,31,32) ont déjà développé des schémas très complets d'analyse des impuretés dans l'aluminium de haute pureté. Le but de ceux-ci était d'effectuer une analyse systématique d'un grand nombre d'impuretés contenues dans le métal. Tous les radioisotopes étaient isolés chimiquement au cours du schéma, en vue des mesures d'activité en spectrométrie β ou en spectrométrie γ à l'aide d'un cristal NaI. Les séparations chimiques étaient principalement effectuées par coprécipitation, par extraction par solvant et passage sur résines échangeuses d'ions.

Notre but a été de développer des schémas de séparations chimiques selon les principes énoncés précédemment, afin de doser un nombre limité d'impuretés contenues dans l'aluminium, en utilisant les nouvelles techniques de séparations chimiques et de mesures d'activité en spectrométrie γ. En particulier, à l'aide du système des cartes perforées ou accessoirement du programme SERACE, nous avons tenté de prévoir les rendements des séparations chimiques et de limiter les essais préliminaires; nous avons essayé de simplifier les manipulations chimiques au cours de l'analyse en utilisant les séparateurs minéraux et les résines échangeuses d'ions répertoriées dans les conditions standardisées; nous avons profité des avantages de la spectrométrie γ à haute résolution en utilisant un détecteur Ge-Li. L'usage du programme "Gretel" nous a permis de simplifier et de rendre plus rapide le traitement des informations.

I - CHOIX DES ELEMENTS A DOSER

Les résultats de diverses analyses d'aluminium effectuées par activation neutronique dans plusieurs laboratoires, sur des échantillons de différentes puretés (Aluminium commercial, Aluminium de 1ère et de double électrolyse, Aluminium de zone fondue) nous a permis de dresser une liste des éléments détectés dans l'un ou l'autre de ces échantillons: Ag, As, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Na, Sb, Sc, V, W, Zn, Th, Cd, Co, K, Au, Zr, Mo, Hf, Si, Y, Ni, S, P.

Dans cette liste d'éléments nous avons éliminé l'yttrium, le silicium, le nickel le soufre et le phosphore, éléments donnant naissance à des radioisotopes émetteurs β purs ou dont la proportion de γ émis est faible.

Le Vanadium dosable par le ^{52}V de 3,7 min. demandant une irradiation très courte ainsi qu'un temps d'attente bref, ne sera pas inséré dans les schémas d'analyse.

On a divisé l'analyse des éléments cités en deux groupes: le dosage des éléments donnant naissance à des radioisotopes de période $\leq$ 3 jours et le dosage des éléments donnant naissance à des isotopes de périodes plus longues.

L'antimoine et le zinc ainsi que le cérium, l'europium et le gadolinium dans le groupe de terres rares, seront inclus dans les deux schémas d'analyse.

II - DOSAGE DES ELEMENTS DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES $\leq$ 3 JOURS

Dans le tableau VI, nous avons regroupé les éléments dosés conduisant à des radioisotopes de périodes $\leq$ 3 jours.

1) Irradiation

Les échantillons d' aluminium de poids compris entre 200 mg. et 1 g.,

TABLEAU VI

LISTE DES ELEMENTS RECHERCHES DANS L'ALUMINIUM DONT LES RADIOISOTOPES ONT DES PERIODES $\leq$ 3 JOURS

Elément	Réaction Nucléaire	Période de l'isotope produit
As	$^{75}As\ (n,\gamma)\ ^{76}As$	26 h.
Cu	$^{63}Cu\ (n,\gamma)\ ^{64}Cu$	12,8 h.
Ga	$^{71}Ga\ (n,\gamma)\ ^{72}Ga$	14 h.
Mn	$^{55}Mn\ (n,\gamma)\ ^{56}Mn$	2,6 h.
Na	$^{23}Na\ (n,\gamma)\ ^{24}Na$	15 h.
Sb	$^{121}Sb\ (n,\gamma)\ ^{122}Sb$	2,8 j.
U	$^{238}U\ (n,\gamma)\ ^{239}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Np$	2,35j.
W	$^{186}W\ (n,\gamma)\ ^{187}W$	2,4 h.
Zn	$^{68}Zn\ (n,\gamma)\ ^{69m}Zn$	13,8 h.
K	$^{41}K\ (n,\gamma)\ ^{42}K$	12,5 h.
Au	$^{197}Au\ (n,\gamma)\ ^{198}Au$	2,7 j.
Sm	$^{152}Sm\ (n,\gamma)\ ^{153}Sm$	47 h.
Gd	$^{158}Gd\ (n,\gamma)\ ^{159}Gd$	18 h.
Pr	$^{141}Pr\ (n,\gamma)\ ^{142}Pr$	19,2 h.
Dy	$^{164}Dy\ (n,\gamma)\ ^{165}Dy$	2,32h.
Er	$^{170}Er\ (n,\gamma)\ ^{171}Er$	7,5 h.
La	$^{139}La\ (n,\gamma)\ ^{140}La$	40,2 h.
Ce	$^{142}Ce\ (n,\gamma)\ ^{143}Ce$	33 h.
Ho	$^{165}Ho\ (n,\gamma)\ ^{166}Ho$	27,3 h.
Eu	$^{152}Eu\ (n,\gamma)\ ^{152m}Eu$	9,2 h.
Mo	$^{98}Mo\ (n,\gamma)\ ^{99}Mo \downarrow \beta^- \ {}^{99m}Tc$	66 h. / 6 h.
Cd	$^{114}Cd\ (n,\gamma)\ ^{115}Cd \downarrow \beta^- \ {}^{115m}In$	5,5 h. / 4,5 h.

sont enveloppés dans une feuille d'aluminium et irradiés au réacteur Ispra-1, dans des flux de neutrons thermiques variant de 3,7 10^{-12} $n/cm^2 . sec^{-1}$ à 5,6 10^{12} $n/cm^2 . sec^{-1}$, pendant environ 15 heures.
Un moniteur de flux (fil Al-Mg-Co) pesant 21 mg est irradié à chaque fois dans les mêmes conditions.

2) Mise en solution

L'échantillon activé est soumis à plusieurs décapages au moyen d'une série de bains composés de HNO_3 - H_2SO_4 - H_3PO_4, décapages entrecoupés de rinçages à l'eau chaude. Un rinçage à l'HNO_3 est effectué en fin d'opération afin d'éviter la redéposition éventuelle du cuivre contenu dans l'échantillon comme impureté.
L'échantillon est ensuite dissout dans 15 à 20 ml d'HCl 6N dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et terminé à sa partie supérieure par un compte bulle. On ajoute quelques gouttes d'HNO_3 et d'entraîneur antimoine pour maintenir l'arsenic et l'antimoine à la valence 5 afin d'éviter la perte de ces deux éléments par distillation de leurs chlorures. La dissolution est accélérée par addition de Hg^{2+}. On vérifie toujours après dissolution, la présence éventuelle d'arsenic et d'antimoine dans le compte bulle.

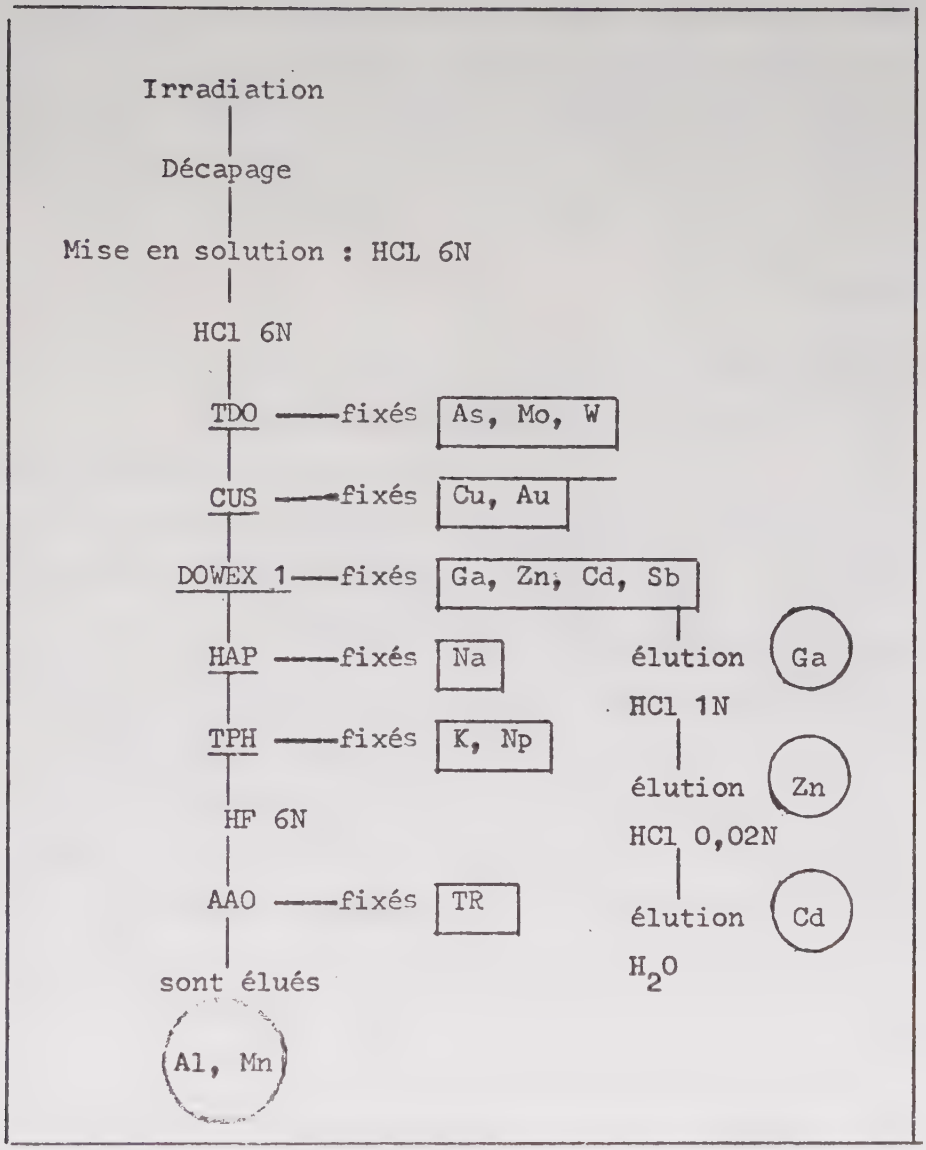
3) Séparations chimiques

a) Etablissement du schéma d'analyse (Tableau VII) (33, 34)

L'aluminium contenant différentes impuretés prédominantes selon le moyen et le stade de purification de la préparation (électrolyse et zone fondue), nous avons voulu établir un schéma général de séparations chimiques et à partir de celui-ci recourir à une partie restreinte de séparations selon les cas particuliers.
L'aluminium ne donnant naissance qu'à un seul radioisotope de très courte période (^{28}Al 2,3 min.), il n'est pas nécessaire de recourir à une séparation de celui-ci. Notre premier souci a été d'éviter la précipitation de $AlCl_3$ $6 H_2O$, séparation généralement prévue dans les

TABLEAU VII

SCHEMA D'ANALYSE DES IMPURETES DANS L'ALUMINIUM DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES ≤ 3 JOURS



éléments élués

éléments fixés

schémas de séparations radiochimiques. Nous essayons ensuite de garder l'aluminium en solution au cours de l'analyse à l'aide des séparateurs minéraux afin d'éviter tout changement des propriétés d'adsorption et d'élution de ceux-ci par des phénomènes de saturation de colonnes dûs à la présence d'aluminium en quantité importante. Afin de simplifier les manipulations chimiques, il est bon de changer le moins souvent possible de milieu de séparation. Tout en donnant priorité aux séparations sélectives, l'ordre de celles-ci pourra être dicté soit par les propriétés spéciales de certains composés comme par exemple la volatilité de l'arsenic en milieu HCl, soit par les périodes plus ou moins courtes des radioisotopes servant au dosage des éléments.

- 1 - En appliquant ces quelques considérations, la suite des séparations chimiques choisies est la suivante :
Après la mise en solution de l'aluminium en milieu chlorhydrique, la volatilité de l'arsenic en ce milieu suggère de fixer celui-ci en premier lieu. Les informations disponibles sur les cartes perforées montrent que l'arsenic peut être adsorbé sur le séparateur TDO en milieu HCl 1N et que "probablement" il sera adsorbé en milieu HCl 6N. Les essais synthétiques confirment ce fait. Les cartes perforées ne fournissant que des informations "probables" quant au comportement sur TDO des autres éléments à doser en milieu HCl 6N, les essais en traceur montrent que le molybdène et le tungstène sont adsorbés en même temps que l'arsenic, les autres éléments étant élués avec l'aluminium.
Ces trois éléments seront différenciés par spectrométrie γ.
Le tungstène sera dosé par son isotope ^{187}W(E_γ = 470,3 KeV, 685,7 KeV), l'arsenic par l'isotope ^{76}As (E_γ = 559,2 KeV), et le molybdène par l'isotope ^{99}Mo après que l'équilibre $^{99}Mo \longrightarrow {}^{99m}Tc$ se soit établi (E_γ = 140 KeV)

- 2 - La séparation suivante devrait être celle des éléments présentant les périodes les plus courtes ^{56}Mn et ^{165}Dy.

Afin de changer le moins souvent possible de milieux au cours de l'analyse, nous avons tout d'abord étudié à l'aide des informations fournies par les cartes perforées et divers essais synthétiques, les possibilités de séparations en milieu HCl. Ni le manganèse ni les terres rares n'ont pu être adsorbés sur un séparateur en milieu HCl. Ces éléments seront donc séparés plus tard dans le schéma. De plus le manganèse n'a pu être adsorbé sur aucun des couples séparateurs/milieux étudiés; cet élément sera donc dosé dans la solution en fin d'analyse après séparations des autres éléments.

- 3 - Les informations données par les cartes perforées, indiquent que parmi les éléments restant , le sodium peut être adsorbé sélectivement sur le séparateur pentoxyde d'antimoine (HAP) en milieu HCl 6N.
Des essais montrent cependant, que l'élution complète des autres éléments en particulier du cuivre et du potassium est parfois longue et difficile. C'est pourquoi la séparation du sodium se fera plus tard dans le schéma.

- 4 - Aucun autre élément ne présentant une adsorption sélective sur les différents échangeurs au milieu HCl 6N, le passage de la solution sur la résine anionique Dowex 1 x 8 semble indiqué.
En effet, les conditions d'adsorption et d'élution des différents éléments (35) , étant bien connues sur cette résine, on peut par élution en différents milieux, séparer en plusieurs groupes les éléments adsorbés.
Dans nos conditions expérimentales, le cuivre ayant un coefficient de partage faible, son comportement sur la résine Dowex 1 n'est pas reproductible et nous avons préféré séparer cet élément avant le passage de la solution sur la résine. En milieu HCl 6N, le cuivre est adsorbé sur le séparateur sulfure de cuivre (CUS) en même temps que l'or, les autres éléments étant élués; on distingue ces deux éléments par spectrométrie γ.
(E_{γ} = 511 KeV pour ^{64}Cu, E_{γ} = 411,8 KeV pour ^{198}Au)

- 5 - En milieu HCl 6N, le gallium, le zinc, le cadmium et l'antimoine sont adsorbés sur la résine Dowex 1 tandis que le sodium, le potassium, le neptunium, le manganèse et les terres rares sont élués.

Le gallium peut être ensuite élué en milieu HCl 1N, le zinc en milieu HCl 0,02N et le cadmium par l'eau, l'antimoine restant sur la colonne.

- 6 - Le traitement des éléments élués par la résine Dowex 1, c'est-à-dire, le sodium, le potassium, le neptunium, le manganèse et les terres rares, se fait comme suit :

Les cartes perforées indiquent que le sodium est adsorbé sélectivement sur l'échangeur pendoxyde d'antimoine (HAP) en milieu HCl 6N -

Les essais synthétiques montrent cependant que parmi les éléments de ce groupe le potassium est également adsorbé en quantité non négligeable, les autres éléments étant facilement élués. En lavant la colonne avec HCl 12N le potassium sera élué quantitativement (19)

Le potassium et le neptunium produit par l'uranium sont ensuite adsorbés sur le séparateur phosphate de titane (TPH) et la réactivité de celui-ci est ensuite mesurée (E_γ = 1524,7 KeV pour ^{42}K et E_γ = 106,1 KeV pour ^{239}Np).

Le manganèse et les terres rares restent en solution avec l'aluminium. En général, on ne sépare pas le manganèse du groupe des terres rares. En effet, parmi les terres rares, il n'y a que le ^{165}Dy de 2,32 h qui présente un période plus courte que celle du ^{56}Mn (2,6h). Il suffit de laisser décroitre le ^{56}Mn pour pouvoir doser les autres terres rares que l'on différencie entre elles par spectrométrie γ . On peut cependant isoler le ^{56}Mn des terres rares en passant du milieu HCl 6N au milieu HF 6N et en adsorbant ensuite les terres rares sur le séparateur oxyde d'aluminium (AAO), le manganèse étant élué.

b) Mode opératoire

- 1 - La solution d'attaque en milieu HCl 6N est volumée à 25ml dans un ballon jaugé. On en retire deux parties aliquotes de 10ml afin d'effectuer, d'une part une analyse instrumentale par spectrométrie γ et d'autre part une analyse radiochimique selon le schéma décrit ci-dessus.

- 2 - On dispose 5 colonnes en série. Quatre d'entr'elles sont les colonnes standards (hauteur = 3 cm, diamètre 7 mm) contenant les séparateurs minéraux tandis que la colonne contenant la résine Dowex 1^{x8}, 100-200 mesh a une hauteur de 10 cm et 10 mm de diamètre. Ces différentes colonnes sont prétraitées par une solution HCl 6N. Les colonnes étant disposées dans l'ordre suivant : TDO, CUS, DOWEX, HAP, TPH, on ajoute la solution d'attaque au haut de la première colonne et on lave successivement chaque colonne avec 5ml de HCl 6N. La solution d'attaque et les solutions de lavages sont recueillies à la sortie de la colonne de TPH. Selon la granulométrie du séparateur CUS utilisé, il est parfois nécessaire de travailler sous pression d'eau afin d'accélérer le passage de la solution.

- 3 - La colonne HAP est ensuite lavée séparément avec 10ml de HCl 12N et on passe cette solution de lavage sur la colonne TPH afin d'adsorber le potassium quantitativement.

- 4 - Traitement des éléments adsorbés sur la résine Dowex 1.
Le gallium est élué par 20 ml d'HCl 1N, le zinc avec 20 ml d'HCl 0,02 N contenant du zinc entraîneur, le cadmium par 20 ml d'H_2O. L'antimoine reste sur la colonne.

- 5 - S'il est nécessaire de séparer les terres rares du manganèse, la solution finale contenant les éléments en solution en même temps que l'aluminium est évaporée et reprise par une

solution de HF 6N qui est ensuite ajoutée en haut d'une colonne standard contenant le séparateur AAO afin d'adsorber les terres rares, le manganèse étant élué.

Les séparateurs et la résine Dowex sont transvasés des colonnes dans les porte échantillons afin de mesurer les activités au détecteur Ge(Li) à l'aide du passeur automatique d'échantillons. Les solutions sont recueillies dans les bouteilles calibrées et sont volumées au niveau 20 ml.

c) Remarques

- 1 - Dans ce schéma, l'adsorption et l'élution des différents éléments au cours de l'analyse, ne sont pas influencées par la masse d'aluminium en solution. Cependant au cours des différents essais synthétiques visant à séparer le manganèse des terres rares, nous avons rencontré d'importantes difficultés pour adsorber les terres rares en présence de l'aluminium. En effet, selon des essais effectués par d'autres laboratoires(36), il est possible d'adsorber les terres rares en milieu HCl 6N sur CAF_2 ce qui permettrait dans le schéma de ne pas changer de milieu au cours de toutes les séparations chimiques. Cet essai effectué avec l'europium est positif en l'absence de l'aluminium. Par contre, nous avons toujours noté une élution complète de l'europium quand celui-ci se trouve dans une solution contenant de l'aluminium. Ce même comportement a été constaté lors des différents essais d'adsorption des terres rares en milieu HF sur plusieurs séparateurs (oxyde d'étain, chlorure de cuivre, Dowex 1 ...). Par contre, sur le séparateur alumine (AAO), les terres rares sont aussi fixées en présence d'aluminium que ce soit en colonne ou en bain.

- 2 - Parmi les éléments de longues périodes qui apparaissent au cours de l'analyse, nous retrouvons toujours le ^{46}Sc qui se fixe sur le séparateur phosphate de titane (TPH) en même temps que le ^{239}Np et le ^{42}K.

Les énergies du ^{46}Sc étant bien différenciées des énergies du ^{239}Np (provenant de l'^{238}U) et du ^{42}K; la présence du ^{46}Sc ne gène pas le dosage de ces deux éléments.

(E_γ = 1524,7 KeV pour ^{42}K

E_γ = 106,1 KeV pour ^{239}Np

E_γ = 889,4 et 1120 KeV pour ^{46}Sc)

- 3 - L'échantillon d'aluminium étant extrait du réacteur à 8h30 du matin, les séparations chimiques et les premières mesures sont terminées entre 18 heures et 20 heures selon la durée de la dissolution, ce travail étant effectué par une seule personne.

L'échantillon d'aluminium solide est mesuré une première fois avant d'être soumis à l'attaque. Au cours de l'analyse, les différents séparateurs (TDO, CUS, HAP, TPH, DOWEX) et solutions (Mn, TR, Zn, Cd) sont mesurés successivement, généralement une fois au cours de la première journée.

Cependant, la solution contenant le manganèse et les terres rares, isotopes de périodes plus courtes, est mesurée trois fois au cours de la journée.

Au cours des trois nuits successives, les activités des séparateurs sont mesurées à l'aide du passeur automatique d'échantillons.

Ces mesures sont enregistrées sur bande de papier, celles-ci étant ensuite traitées au centre de calcul.

Les mesures des solutions dans les bouteilles calibrées sont effectuées normalement au cours des journées successives. La durée de mesure est en moyenne de 2 heures. On effectue ainsi, en général 4 mesures, par fraction liquide ou solide.
L'analyse radiochimique d'un échantillon demandant en définitive peu de manipulations chimiques (colonnes en série, 2 changement de milieu), il serait possible d'effectuer plusieurs analyses à la fois.
La seule limitation à des analyses simultanées est le nombre de mesures à effectuer et par conséquent le temps d'occupation du détecteur. Pour notre part il n'était pas possible de suivre en même temps plus d'une analyse sans séparations chimiques et d'une analyse radiochimique.

4) Traitement des spectres

Pour faciliter le traitement des spectres, nous avons constitué comme il a été dit précédemment, une "bibliothèque orientée" pour un certain type d'échantillon.
On dresse un tableau des différents radioisotopes avec leurs énergies respectives, susceptibles d'être présents dans le spectre (37,38)
Les énergies sont ensuite réparties en deux groupes:

a) les énergies qui sont distantes de toute autre d'au moins 5 KeV et n'appartenant qu'à un seul radioisotope ; le choix de la distance minimum dépend de la résolution du détecteur Ge (Li) utilisé et de la stabilité de l'ensemble électronique.
Les pics des isotopes dont les énergies appartiennent à ce groupe, seront dits "pics de 1ère classe". En effet, si un pic de 1ère classe est identifié dans le spectre, il est certain que l'élément auquel il appartient est présent dans l'échantillon.

b) les énergies des autres photopics. Pour les éléments ne présentant pas de pics de 1ère classe, on cherche les pics dont l'énergie est le moins influencée par d'autres radioisotopes, ces pics seront dits "pics de 2ème classe". Aux pics de 1ère et 2ème classe, on adjoint des pics dits "pics de contrôle".

Les énergies de ces derniers peuvent correspondre à plusieurs éléments; cependant en l'absence des éléments interférants, les pics de contrôle servent à confirmer les résultats donnés par les pics de 1ère ou de 2ème classe. En effet, les pics de contrôle peuvent être des pics dont l'efficacité de comptage est plus élevée que celle des pics de 1ère ou de 2ème classe, par ex. : le pic à 657 KeV de ^{76}As est un pic de 1ère classe et est 10 fois moins efficace que le pic de contrôle à 559 KeV. En l'absence des éléments interférants à 559 KeV, le dosage de l'arsenic se fera à l'aide du pic de contrôle à 559 KeV plutôt que sur le pic de 1ère classe à 657 KeV.
Le tableau VIII reporte la liste des pics des radioisotopes de périodes moyennes repris dans la "librairie orientée" dressée pour l'aluminium. Les pics de 1ère classe sont précédés du symbole 1, ceux de 2ème classe du symbole 2 et les pics de contrôle de la lettre C. Aux pics de contrôle on adjoint le nom des éléments interférants et aux pics de 2ème classe le nom et la classe des éléments interférants.

Pour établir avec certitude l'absence ou la présence de l'élément recherché correspondant aux pics de 2ème classe, on procède en plusieurs étapes. Par ex : pour décider si le pic aux environs de 889 KeV est du au ^{46}Sc ou au ^{72}Ga, on regarde si le pic de 1ère classe dû au ^{72}Ga est (834,1 KeV) présent ou non. En l'absence de celui-ci, le pic à 889 KeV est dû exclusivement au ^{46}Sc. Si au contraire, on constate la présence du ^{72}Ga, le pic dans la région de 889 KeV peut être dû à la présence simultanée du ^{72}Ga et du ^{46}Sc.
Pour doser le scandium on procèdera alors de la même manière sur le pic de contrôle à 1120 KeV ou le ^{65}Zn à 1115 KeV peut interférer.

Pour les éléments comme le ^{239}Np à 228,2 KeV dont l'élément interférant est le ^{143}Ce à 231,5 KeV qui est lui-même un pic de 2ème classe, on procèdera par étapes pour la recherche des éléments interférants.
De plus, on effectue un contrôle supplémentaire à l'aide des pics de "contrôle" en examinant si ceux-ci se retrouvent dans le spectre avec des rapports d'activité identiques à ceux de l'isotope pur.
Dans le cas du ^{239}Np, les pics à 277,5 KeV et 106,1 KeV servent

TABLEAU VIII

LISTE DES RADIOISOTOPES REPRIS DANS LA "LIBRAIRIE ORIENTEE" DANS LE CAS DU DOSAGE DES IMPURETES DANS L'ALUMINIUM PRODUISANT DES RADIOISOTOPES DE PERIODES $\leq$ 3 JOURS.

Pics de 1e classe		Pics de contrôle		
Isotope	énergie en KeV	Isotope	éléments interférants	énergie en KeV du pic de contrôle
$1^{64}Cu$	1345,5	$C^{64}Cu$	Zn, Na	511
$1^{76}As$	657	$C^{76}As$	Sb	559,3
$1^{42}K$	1527,4			
$1^{24}Na$	1368,4	$C^{24}Na$	Cu,Zn	511
$1^{72}Ga$	834,1	$C^{72}Ga$	Dy	630
$1^{99}Mo, {}^{99m}Tc$	140,6	$C^{99}Mo$	Ga, Dy	366,3
$1^{99}Mo$	739,9			
$1^{187}W$	479,3			
$1^{187}W$	685,7			
$1^{69m}Zn$	438,7	$C^{65}Zn$		1115
$1^{115}Cd$	527,7	$C^{115}Cd$	Ce	492,5
$1^{122}Sb$	692,5	$C^{122}Sb$	As	564
$1^{56}Mn$	1810,7	$C^{56}Mn$	Eu	846,9
$1^{198}Au$	675,9	$C^{198}Au$	Pa	411,8
$1^{140}La$	328,6	$C^{140}La$	Ce	486,8
		$C^{140}La$	Ga	1595,4
$1^{165}Dy$	94,6	$C^{165}Dy$	Np	279,5
$1^{166}Ho$	80,6	$C^{166}Ho$	Ni	1378,1
$1^{171}Er$	111,6	$C^{171}Er$	Pa	308,1

Voir suite

TABLEAU VIII suite

Pics de 2ème classe			Pics de contrôle		
topе	éléments interférants	énergie en KeV	Isotope	éléments interférants	énergie en KeV du pic de contrôle
Np	Ce 2	228,2	C^{239}_{NP}	Pm, Dy	277,5
Ce	Er 2	293,1	C^{143}_{Ce}	Np	231,5
^{m}Eu	Er 2	121,8	C^{152m}_{Eu}	Pm	344,2
Nd	Dy 1,Mo 1	363,5			
Pr	Hb 1,Ga 1	1575,5	C^{142}_{Pr}	W	553
Sm	Np 2	103,2			
	Ga 1	889,4	C^{46}_{Sc}	Zn	1120,3

évidemment à confirmer l'identification du neptunium à 228,2 KeV. De plus, l'examen du dessin du spectre fourni par l'unité Calcomp est très utile à cet effet.

Pour compléter la bibliothèque en vue du calcul des concentrations en ppm de chaque élément, on fournit pour chaque isotope en plus de l'énergie, la résolution exprimée en KeV du détecteur Ge(Li) à cette énergie, la constante radioactive de l'isotope et les valeurs du "coefficient A" correspondant à l'isotope considéré.
La bibliothèque constituée de cette manière est générale et sert à la fois à l'analyse instrumentale et à l'analyse destructive des échantillons.
Dans le cas de l'analyse instrumentale où on est en présence d'un grand nombre de pics, cette bibliothèque est très utile pour suivre la décroissance des différents radioisotopes et pour identifier rapidement et avec sureté les éléments en présence.
D'autre part, dans le cas d'un spectre simple après séparations chimiques et isolement d'un élément ou d'un groupe d'éléments on ne considère que les données relatives aux éléments recherchés en faisant abstraction des symboles 1ère, 2ème classe et contrôle.

III - DOSAGE DES ELEMENTS DONNANT NAISSANCE A DES ISOTOPES DE LONGUES PERIODES

Les éléments donnant naissance à des isotopes de période supérieure à 3 jours et qui seront dosés sont repris dans le tableau IX .

1) Irradiation

Deux séries d'échantillons d'aluminium avec des poids compris entre 200 mg et 1 g., enveloppés dans une feuille d'aluminium, ont été irradiés respectivement 286 heures au réacteur Ispra-1, dans un flux de $3,45\ 10^{12}\ n/cm^2/sec.^{-1}$ et 268 heures dans un flux de $3,12\ 10^{12}\ n/cm^2/sec^{-1}$, chaque tube d'irradiation contenant 2 fils Al-Mg-Co comme moniteurs de flux.

TABLEAU IX

LISTE DES ELEMENTS RECHERCHES DANS L'ALUMINIUM DONT LES RADIOISOTOPES ONT DES PERIODES LONGUES

Elément	Réaction nucléaire	Période de l'isotope produit
Ag	$^{109}Ag\ (n,\gamma)\ ^{110m}Ag$	260 j.
Cr	$^{50}Cr\ (n,\gamma)\ ^{51}Cr$	278 j.
Fe	$^{58}Fe\ (n,\gamma)\ ^{59}Fe$	45 j.
Sb	$^{123}Sb\ (n,\gamma)\ ^{124}Sb$	60 j.
Sc	$^{45}Sc\ (n,\gamma)\ ^{46}Sc$	84 j.
Zn	$^{64}Zn\ (n,\gamma)\ ^{65}Zn$	245 j.
Co	$^{59}Co\ (n,\gamma)\ ^{60}Co$	5,25 a.
Hf	$^{180}Hf\ (n,\gamma)\ ^{181}Hf$	45 j.
Tm	$^{169}Tm\ (n,\gamma)\ ^{170}Tm$	125 j.
Tb	$^{159}Tb\ (n,\gamma)\ ^{160}Tb$	73 j.
Eu	$^{151}Eu\ (n,\gamma)\ ^{152}Eu$	12,5 a.
Ce	$^{140}Ce\ (n,\gamma)\ ^{141}Ce$	32 j.
Yb	$^{168}Yb\ (n,\gamma)\ ^{169}Yb$	32 j.
Lu	$^{176}Lu\ (n,\gamma)\ ^{177}Lu$	68 j.
Nd	$^{146}Nd\ (n,\gamma)\ ^{147}Nd$	115 j.
Gd	$^{152}Gd\ (n,\gamma)\ ^{153}Gd$	230 j.
Th	$^{132}Th\ (n,\gamma)\ ^{133}Th \downarrow \beta^-\ ^{233}Pa$	23 min. 27 j.
Zr	$^{94}Zr\ (n,\gamma)\ ^{95}Zr \downarrow \beta^-\ ^{95}Nb$	65 j. 35 j.

2) Mise en solution

Avant la mise en solution, l'échantillon est décapé au moyen d'un bain composé de HNO_3-H_2SO_4-H_3PO_4.
L'échantillon est ensuite dissout dans 10 à 20 ml d' HCl 9N, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et terminé à sa partie supérieure par un compte bulle. On ajoute à la solution d'attaque quelques gouttes de HNO_3 et de $HgCl_2$ à 1% ainsi que de l'antimoine entraîneur pour les raisons expliquées précédemment.

3) Séparations chimiques

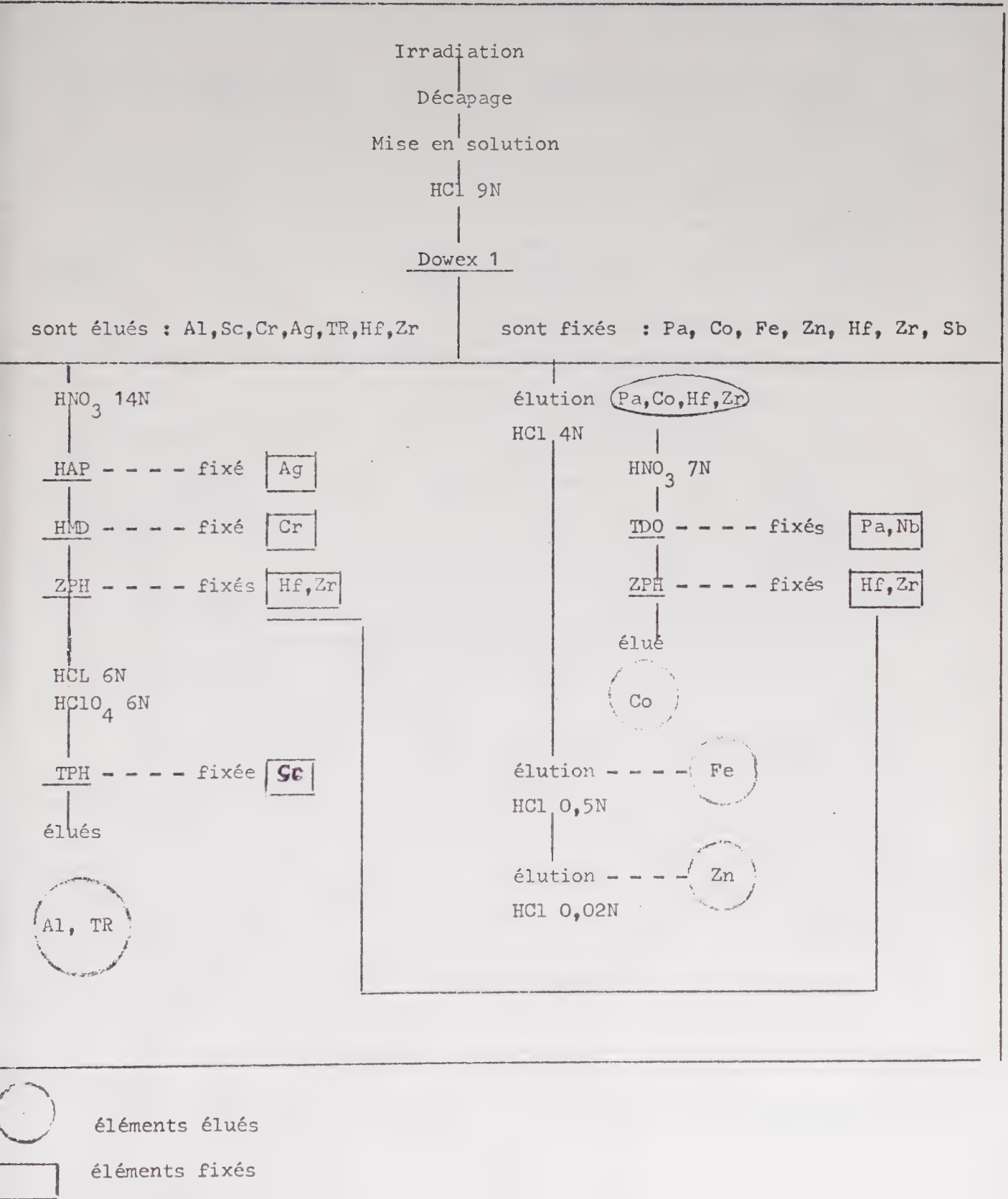
a) Etablissement du schéma d'analyse (Tableau X)

Pour établir un schéma de séparations chimiques afin de doser les éléments donnant naissance à des radioisotopes de longues périodes, nous avons, en général, procédé de la même manière que dans le cas du schéma d'analyse précédent, en nous appuyant principalement sur les informations fournies par les cartes perforées. Dans ce cas, nous ne pouvons plus tenir compte des différences de périodes des radioisotopes.
Les séparations chimiques utilisées sont les suivantes :

- 1 - Lors de l'analyse des différents types d'échantillons d'aluminium, on observe toujours une activité prépondérante dûe au ^{46}Sc.
Il serait donc logique d'éliminer cette activité en premier lieu en séparant le scandium des autres éléments. Sur aucun des séparateurs étudiés il n'a été possible d'adsorber sélectivement le scandium ni aucun des autres éléments à doser; de ce fait, nous avons choisi d'effectuer la séparation initiale par passage de la solution d'attaque sur résine Dowex 1X8 afin de séparer directement en deux groupes les éléments à doser.
Après divers essais d'attaque et d'analyses d'échantillons d'aluminium, le milieu HCl 9N s'est avéré le milieu le plus

TABLEAU X

SCHEMA D'ANALYSE DES IMPURETES DANS L'ALUMINIUM DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE LONGUES PERIODES



favorable pour effectuer cette séparation.

Le scandium est élué en même temps que l'aluminium, le chrome, l'argent, les terres rares et la plus grande partie du hafnium et du zirconium (≈75%). Les éléments restant fixés sur la dowex 1 sont le protactinium, le cobalt, le fer, le zinc, l'antimoine et une partie du zirconium et du hafinium.

- 2 - Analyse des éléments élués : Scandium, Chrome, Argent, Hafnium, Zirconium, Terres Rares.

Le scandium ne pouvant être séparé sélectivement des éléments élués, en particulier du hafnium et du zirconium, on est obligé de poursuivre les séparations en gardant le scandium en solution.

En consultant la bibliothèque des séparations chimiques sur les sépateurs, on observe qu'il serait possible de fixer le hafnium et le zirconium en milieu HCL 1N sur le séparateur oxyde d'étain (TDO), les autres éléments étant élués.

Les divers essais effectués en présence ou en l'absence d'aluminium, n'ont pas montré une fixation du hafnium sur le séparateur, supérieure à 50%, ces essais n'étant pas reproductibles; en milieu HCl 6N, le hafnium est élué complètement.

Aucun des autres éléments n'étant adsorbés sélectivement en milieu HCl, il est nécessaire de changer de milieu après le passage sur la résine Dowex 1, pour poursuivre les séparations.

En milieu HNO_3 14N, on fixe successivement l'argent sur le pentoxyde d'antimoine (HAP), le chrome sur l'oxyde de manganèse hydraté (HMD), le hafnium et le zirconium sur le phosphate de zirconium (ZPH).

L'adsorption sur le séparateur du zirconium et du hafnium n'est possible qu'en ajoutant quelques gouttes de H_3PO_4 à la solution nitrique afin d'insolubiliser ces deux éléments sous forme de phosphates, avant le passage de la solution sur la colonne.

Pour séparer le scandium des terres rares, il est de nouveau nécessaire de changer de milieu ; le scandium est adsorbé sur

le phosphate de titane (TPH) en milieu mixte HCl 6N, $HCLO_4$ 6N
Il reste en solution les terres rares et l'aluminium.

- 3 - Analyse des éléments fixés sur la résine Dowex:
Protactinium, Cobalt, Fer, Zinc, Antimoine, Hafnium, Zirconium

- On élue par HCl 4N le protactinium provenant du thorium, le cobalt, l'hafnium et le zirconium.
Pour séparer entre eux ces éléments il est nécessaire de passer en milieu HNO_3 7N. On adsorbe le protactinium sur l'oxyde d'étain (TDO), le niobium descendant du zirconium y est également fixé. Après addition de quelques gouttes de H_3PO_4, l'hafnium et le zirconium sont adsorbés sur le phosphate de zirconium (ZPH) comme il a été expliqué précedemment et le cobalt reste en solution.
- Le fer est élué par une solution HCl 0,5 N
- Le zinc est élué par une solution HCl 0,02N
- L'antimoine reste fixé sur la résine Dowex.

b) Mode opératoire

La solution d'attaque est percolée sur la résine Dowex IX8 100-200 mesh contenue dans une colonne de 10 cm de hauteur et de 0,6 cm de largeur. On lave avec 15 ml de HCl 9N.

- 1 - Analyse des éléments élués

La solution d'élution et de lavage est portée à sec et reprise par 15 à 20 ml d'HNO_3 14N. Cette solution est ajoutée au haut de deux colonnes standard l'une contenant HAP afin de fixer l'argent et l'autre HMD adsorbant le chrome. Les colonnes sont successivement lavées avec 5 ml d'HNO_3 14N. On concentre la solution recueillie à la sortie des deux colonnes et avant de passer sur l'échangeur ZPH on y ajoute quelques gouttes de H_3PO_4 afin d'adsorber quantitativement le hafnium et le zirconium. Après passage de la solution sur ZPH et lavage par 5 ml, la solution est portée à sec et reprise par 15 ml d'une solution mixte HCl 6N, $HClO_4$ 6N. Cette solution

est passée sur TPH afin d'adsorber le scandium.

La solution finale contenant l'aluminium et les terres rares est recueillie dans une bouteille standard de 20 ml.

On peut réduire le nombre de séparations en adsorbant l'argent et le chrome ensemble sur HMD et doser ces éléments par spectrométrie γ (E_γ = 320 KeV pour ^{51}Cr, E_γ = 657,8 KeV pour ^{110m}Ag)

- 2 - Analyse des éléments adsorbés sur la résine Dowex.

- On élue le protactinium, le cobalt, le hafnium et le zirconium par 20 ml de HCl 4N.

  La solution est portée à sec et reprise par 15 ml de HNO_3 7N et passée sur une colonne contenant l'échangeur TDO afin d'adsorber le protactinium. On lave avec 5 ml HNO_3 7N.

  On ajoute quelques gouttes de H_3PO_4 à la solution d'élution et de lavage avant de passer sur ZPH pour adsorber le hafnium et le zirconium, on lave avec 5 ml HNO_3 7N.

  On recueille la solution contenant le cobalt dans une bouteille standard de 20 ml.

- Le fer est élué par 20 ml d'HCl 0,5N
- Le zinc est élué par 20 ml d'HCl 0,02N

c) Remarques

Les séparateurs (HAP, HMD, ZPH, TPH, TDO) sont mesurés la nuit à l'aide du passeur automatique d'échantillons tandis que les mesures de la résine Dowex et des différentes solutions (TR, Zn, Fe) sont effectuées durant la journée.

Chaque mesure ayant une durée moyenne de deux à trois heures, il est possible de procéder à trois analyses en une semaine environ.

Nous avons vu lors de l'établissement du schéma précédent que la difficulté majeure provient du comportement non reproductible du hafnium et du zirconium au cours des séparations chimiques (fixation sur la résine Dowex et sur TPH). Cependant pour les analyses des échantillons d'aluminium de haute pureté où pour le dosage du hafnium et du zirconium

on obtient seulement une limite de sensibilité, on peut simplifier considérablement le schéma d'analyse en éliminant très tôt l'influence de l'activité dûe au ^{46}Sc avant le dosage des autres éléments.

Après attaque de l'aluminium en milieu HCl 9N et passage sur la résine Dowex la solution éluée contenant avec l'aluminium, le scandium, le chrome, l'argent, les terres rares et la plus grande partie du hafnium et du zirconium est chauffée afin de se placer en milieu HCl 6N.

La solution est ensuite percolée sur deux colonnes standard contenant le séparateur TPH, disposées à la suite l'une de l'autre, afin d'adsorber le scandium, les autres éléments restant en solution à part une partie du hafnium et du zirconium. Les éléments élués (chrome, argent, terres rares) sont alors mesurés et dosés ensemble en spectrométrie γ.

Pour doser les éléments adsorbés sur la résine Dowex, (protactinium, cobalt, zinc, fer, antimoine et la plus grande partie de hafnium et de zirconium) on peut poursuivre plus ou moins, selon les cas, les séparations chimiques du schéma précédent.

Ce schéma simplifié permet une analyse rapide de l'échantillon, les manipulations chimiques et le nombre de mesures (TPH, Solution, Dowex) étant très réduits. De plus, il est possible d'effectuer des mesures de plus longue durée.

Ce schéma est très utile pour l'analyse d'échantillons d'aluminium de haute pureté en ce sens qu'il permet, par rapport à l'analyse instrumentale soit d'identifier et doser des éléments non détectables en présence de l'activité dûe au ^{46}Sc, soit d'abaisser les limites de sensibilité pour les éléments non détectés.

4) Traitement des spectres

Les différents pics repris dans la "bibliothèque orientée" pour l'examen des spectres, sont repris dans le Tableau XI avec les mêmes symboles que précédemment. Le ^{140}La pouvant provenir de la fission de l'uranium fait partie de la bibliothèque.

TABLEAU XI

LISTE DES RADIOISOTOPES REPRIS DANS LA "LIBRAIRIE ORIENTEE" DANS LE CAS DU DOSAGE DES IMPURETES DANS L'ALUMINIUM PRODUISANT DES RADIOISOTOPES DE PERIODES LONGUES.

Pics de 1e classe		Pics de contrôle		
Isotope	énergie en KeV	Isotope	éléments interférants	énergie en KeV du pic de contrôle
$1^{147}Nd$	531	$C^{147}Nd$	Yb,Pa	91,4
$1^{141}Ce$	145,4			
$1^{169}Yb$	177	$C^{169}Yb$	Lu,Pa Tb	110 197,8
$1^{177}Lu$	208,4			
$1^{177}Lu$	250			
$1^{153}Gd$	103,2	$C^{153}Gd$	Pa	97,5
$1^{59}Fe$	1098,6			
$1^{59}Fe$	1291			
$1^{60}Co$	1332,4	$C^{60}Co$	Tb	1173,1
$1^{152}Eu$	778,6	$C^{152}Eu$	Yb	121,8
$1^{152}Eu$	1407		Lu	244,6
$1^{124}Sb$	602			
$1^{124}Sb$	1690			
$1^{69}Zn$	511	$C^{65}Zn$	Eu,Se	1115,4
$1^{110m}Ag$	657,8			
$1^{95}Zr$	756,6	$C^{95}Zr$	Sb	724

Voir suite

TABLEAU XI (SUITE)

Pics de 2e classe			Pics de contrôle		
topе	Isotopes interférants	énergie en KeV	Isotope	éléments interférants	énergie en KeV du pic de contrôle
Hf	$^{152}Eu,1$ $^{233}Pa,2$	345,7			
Hf	$^{110m}Ag,1$	482,2			
b	$^{110m}Ag,1$	765,8			
Tb	$^{110m}Ag,1$	879,4	$C^{160}Tb$	Ag	198,6
c	$^{110m}Ag,1$	889,4	$C^{46}Sc$	Zn	1120
Tm	$^{160}Tb,2$ $^{233}Pa,2$	84,4			
Pa	$^{169}Yb,1$	311,8	$C^{233}Pa$	Tb	299,9
r	$^{147}Nd,1$ $^{177m}Lu,1$	320			

otopes provenant de la fission de l'uranium

La 1595,4, 486,4 et 328,6 KeV, ^{131}I 364,5 KeV

IV - RESULTATS ANALYTIQUES

Nous avons analysé des échantillons d'aluminium de trois qualités différentes : de 1ère électrolyse, de double électrolyse et de zone fondue. Nous avons, en particulier, analysé des échantillons d'aluminium provenant d'un barreau d'aluminium Super-Suisse de double électrolyse préparé au laboratoire du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique à Vitry-sur-Seine afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par ce laboratoire.(39)
Le barreau a été partagé selon le schéma de la figure (12) afin que les échantillons analysés par l'un et l'autre laboratoire soient le plus représentatifs possibles de l'ensemble du barreau.
Nous avons analysé les échantillons II et IV pour doser les éléments en périodes moyennes et les échantillons I et III pour doser les éléments en périodes longues.
Les échantillons A, B, C ont été analysés par le laboratoire de Vitry.

1) Analyse des résultats obtenus pour le dosage des éléments donnant naissance à des radioisotopes de périodes inférieures à trois jours

Pour chaque échantillon d'aluminium analysé, nous avons deux séries de résultats. En effet, nous avons divisé en deux parties, la solution provenant de l'attaque de l'échantillon. Sur l'une de ces parties, nous n'effectuons pas de séparations chimiques et nous avons essayé de doser le plus grand nombre possible d'éléments par spectrométrie γ en suivant la décroissance des radioisotopes. Sur l'autre partie, les éléments ont été dosés après séparations chimiques selon le schéma décrit.

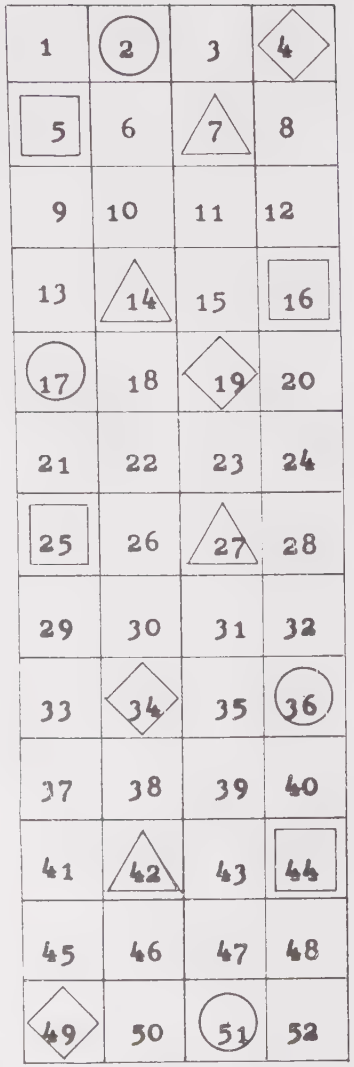
a) Classification des résultats (40)

Le tableau XII reprend les résultats obtenus pour les divers échantillons. Ces résultats peuvent être classés en trois catégories:

- 1 - Un élément est réellement dosé et la valeur indiquée est la moyenne de plusieurs valeurs (3 à 6) obtenues pour un même

FIGURE 12

Barreau d'aluminium Super-Suisse
de double électrolyse



Echantillons analysés à Vitry (4 plaquettes par échantillon)

A = 1 + 18 + 35 + 52

B = 3 + 20 + 33 + 50

C = 8 + 13 + 28 + 41

D = 6 + 15 + 26 + 43

Echantillons analysés à Ispra (4 plaquettes par échantillon)

I = 4 + 19 + 34 + 49 ◇

II = 2 + 17 + 36 + 51 ○

III = 5 + 16 + 25 + 44 □

IV = 7 + 14 + 27 + 42 △

échantillon après divers temps de décroissance du radioisotope. Le dosage se fait à l'aide du pic le plus élevé à l'énergie la moins influencée par d'autres radioisotopes.

- 2 - Quand la valeur est indiquée entre parenthèses, cela signifie que l'élément a été détecté, cependant le résultat est proche de la limite de sensibilité et entaché d'une erreur statistique de mesure importante.
Celle-ci est égale à la déviation standard calculée au Chapitre II selon la formule (5).
On a considéré que les résultats obtenus pour le dosage d'un élément étaient à la limite de sensibilité quand la déviation standard sur le taux de comptage est supérieure à 10%.

- 3 - L'élément n'est ni dosé ni détecté et on obtient seulement une limite de détection selon les formules données par Pauly, Borella, Guzzi (13).

b) Examen des résultats

Le Tableau XIII reprend pour chacun des échantillons la liste des éléments dosés et détectés avant et après séparations chimiques.
Après examen des Tableaux XII et XIII, nous pouvons faire les commentaires suivants :

- 1 - Les éléments dosés avant séparations chimiques le sont également après séparations, sauf le manganèse dans l'aluminium de 1ère electrolyse, l'isotope ^{56}Mn ayant décru au cours des séparations.
Avant les séparations chimiques on a observé et dosé le ^{46}Sc de longue période; cet isotope n'étant pas séparé quantitativement dans le schéma d'analyse, n'a pas été dosé au cours des séparations chimiques.
Les résultats obtenus avant et après séparations concordent en général de 0,5 à 10% près sauf pour l'échantillon d'aluminium de 1ère électrolyse ou il semble avoir eu une erreur systématique dûe à une division imprécise en parties aliquotes après l'attaque de l'échantillon.

TABLEAU XII

[illegible] DU DOSAGE DES ELEMENTS [illegible] NATURELS A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES [illegible]

Eléments	Al 1ère électrolyse		Al double électrol.		Al Super-suisse II		Al Super-suisse IV		Al Zone fondue	
	sans sép. chim.	avec sép. chim.	sans sép. chim.	avec sép. chim.	sans sép. chim.	avec sép. chim.	sans sép. chim.	avec sép. chim.	Solide	avec sép. chim.
[illegible]	≤ 0,14	(0,02)	0,27	0,25	(0,2)	0,16	-	-	≤ 0,007	≤ 0,0001
[illegible]	≤ 0,08	≤ 0,01	≤ 0,3	0,08	≤ 0,1	0,074	-	-	≤ 0,02	≤ 0,003
[illegible]	99	117	≤ 0,003	≤ 0,002	(0,008)	0,0019	≤ 0,008	0,0033	≤ 0,005	≤ 0,0001
[illegible]	7,7	7,1	0,49	0,56	0,57	0,52	0,54	0,51	≤ 0,6	(0,0006)
[illegible]	3,4	4,6	0,40	0,55	0,58	0,53	0,55	0,56	0,60	0,54
[illegible]	9,-	≤ 27	0,083	0,091	0,10	0,10	0,098	0,096	0,060	0,051
[illegible]	≤ 0,8	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,07	≤ 0,44	≤ 0,02	≤ 0,47	≤ 0,01	≤ 0,4	≤ 0,02
[illegible]	(0,4)	0,080	≤ 0,01	(0,0006)	≤ 0,007	≤ 0,0005	≤ 0,01	≤ 0,0003	≤ 0,009	(0,0007)
[illegible]	≤ 0,001	≤ 0,0002	≤ 0,0004	≤ 0,00003	≤ 0,00015	≤ 0,00002	≤ 0,0003	≤ 0,00001	≤ 0,0005	≤ 0,000007
ZINC	325	458	≤ 0,5	≤ 0,2	≤ 0,7	≤ 0,04	≤ 0,7	≤ 0,01	≤ 0,4	≤ 0,01
[illegible]	≤ 0,3	≤ 1	≤ 0,9	≤ 0,2	≤ 0,43	≤ 0,05	≤ 0,65	≤ 0,03	≤ 1,5	≤ 0,06
[illegible]	(0,15)	0,095	0,096	0,094	0,11	0,11	0,11	0,11	≤ 0,008	≤ 0,0002
[illegible]	≤ 0,010	0,019	0,010	0,0097	0,0098	0,0101	0,0085	0,0095	≤ 0,003	≤ 0,00007
[illegible]	[illegible]	≤ 3	0,0062	0,0061	0,0076	0,0076	0,0075	0,0070	≤ 0,001	≤ 0,0006
CALCIUM	≤ 4	≤ 0,4	≤ 0,2	(0,15)	≤ 0,2	(0,1)	≤ 0,3	(0,2)	≤ 0,1	≤ 0,03
[illegible]	[illegible]	≤ 0,1	≤ 0,07	≤ 0,02	≤ 0,07	≤ 0,03	≤ 0,08	≤ 0,04	≤ 0,1	≤ 0,004
[illegible]	≤ 4 *	2,0 *	≤ 0,4	0,24	(0,5)	(0,27)	(0,3)	0,35	≤ 0,3	≤ 0,02
[illegible]	[illegible]	≤ 0,1	≤ 0,06	-	≤ 0,05	≤ 0,02	≤ 0,08	≤ 0,03	≤ 0,08	≤ 0,005
[illegible]	(1,6)	0,93	-	≤ 0,011	≤ 0,03	≤ 0,006	≤ 0,05	≤ 0,005	≤ 0,02	≤ 0,002
[illegible]	≤ 1	0,50 *	≤ 0,4	≤ 0,03	≤ 0,3	≤ 0,04	≤ 0,2	≤ 0,03	≤ 0,3	≤ 0,02
[illegible]	-	-	0,102	-	0,110	-	0,114	-	0,10	-

Les résultats sont exprimés en ppm

LISTE DES ELEMENTS DOSES ET DETECTES, DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES $\leq$ 3 JOURS

TABLEAU XIII

Al 1e électrolyse		Al double électrol.		Al Super-suisse II		Al Super-suisse IV		Al zonc Fondue	
sans sép. chim.	avec sép. chim.	sans sép. chim.	avec sép. chim.	sans sép. chim.	avec sép. chim.	sans sép. chim.	avec sép. chim.	solide	avec sép. chim.
Ga	Ga	As	As	Cu	Cu	Cu	Cu	Mn	Mn
Cu	Cu	Cu	Cu	Na	Na	Na	Na	Na	Na
Na	Na	Na	Na	Mn	Mn	Mn	Mn	Sc	-
Zn	Zn	Mn	Mn	La	La	La	La		(W)
Mn	-	La	La	Sm	Sm	Sm	Sm		(Cu)
(W)	W	Sm	Sm	Dy	Dy	Dy	Dy		
(La)	La	Dy	Dy	Sc	-	Sc	-		
		Sc	-	(Ga)	Ga				
(U — Np)	U — Np		Ce	(As)	As	-	-		
	Ce*		Sb		Sb	-	-		
	Mo*		(Gd)	(Ce)	(Ce)	(Ce)	Ce		
							Ga		
	(As)		(W)		(Gd)		(Gd)		

- 2 - Les éléments détectés avant séparations, sont généralement dosés après séparations et dans certains échantillons on dose ou on détecte des éléments pour lesquels on obtenait seulement des limites de sensibilité avant séparations.
Les résultats obtenus pour les éléments dosés, sont compatibles avec les valeurs obtenues pour les éléments détectés et avec les limites de sensibilité.

- 3 - Les limites de sensibilité sont généralement abaissées après séparations chimiques d'un facteur $\simeq 10$ sauf pour les isotopes de périodes courtes comme le ^{165}Dy de 2,36 h. qui décroit rapidement au cours des séparations chimiques.

- 4 - Dans l'échantillon IV d'aluminium Super-Suisse provenant du laboratoire du Centre de Chimie métallurgique de Vitry-sur-Seine, on n'a pas dosé l'arsenic ni l'antimoine, une partie de ces éléments ayant été perdue lors de l'attaque de l'échantillon.
Les échantillons II et IV ont des résultats concordants à moins de 5% près pour les éléments dosés sauf pour le gallium et le cérium pour lesquels les différences sont plus importantes.
Pour ces deux échantillons on n'a pas effectué l'élution de la résine Dowex 1 de sorte que le zinc, le cadmium, le gallium et l'antimoine n'ont pas été séparés chimiquement et les radioisotopes sont distingués en spectrométrie γ.

- 5 - Remarques

- Radioisotopes produits par la fission de l'uranium

Certains radioisotopes obtenus après activation aux neutrons, peuvent aussi provenir de la fission de l'uranium qui se trouve comme impureté dans l'échantillon.

Dans le cas particulier de l' analyse des impuretés dans l'aluminium les radioisotopes de périodes $\leqslant$ 3 jours sont le ^{99}Mo de 66 heures et le ^{143}Ce de 33 heures, les radioisotopes produits après une longue irradiation sont le ^{95}Zr de 65 jours, le ^{141}Ce de 32 jours et le ^{140}La de 40 heures provenant par décroissance du ^{140}Ba de 12,8 jours.

Afin d'estimer le niveau d'interférence pour l'analyse par activation aux neutrons, de ces radioisotopes produits par la fission de l'uranium, il a été calculé par Erdmann (41), la quantité d'élément en /ug produit par un /ug d'uranium naturel.

Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Elément	Isotope	/ug/ /ug U, produits en neutrons thermiques par l'uranium naturel.
Mo	^{99}Mo	0,9 - 3
Ce	^{143}Ce	1,4
	^{141}Ce	0,31
Ba → La	^{140}La	0,017

Dans le cas de l'analyse de l'aluminium de première électrolyse où on a dosé $\approx$1 ppm d'uranium, les résultats obtenus dans le Tableau XII , pour le molybdène (0,56 ppm) et pour le cérium (2ppm), à l'aide du ^{99}Mo et du ^{143}Ce sont, donc, dûs en grande partie à la fission de l'uranium et non à l'activation du molybdène et du cérium contenus dans l'échantillon. Ces valeurs ne peuvent donc pas être prises en considération pour le dosage de ces deux éléments.

Dans les autres échantillons, la quantité d'uranium étant $\leq 0,01$ ppm on peut considérer que l'activité observée est obtenue par activation du ^{142}Ce et par conséquent que les valeurs obtenues sont significatives pour le dosage du cerium.

Par contre, le ^{140}La observé dans le cas de l'analyse de l'aluminium en périodes moyennes, (temps d'irradiation : 15 heures) n'a pas eu le temps de se former à partir du ^{140}Ba de 12,8 jours produit par la fission de l'uranium et les résultats obtenus reflètent bien les quantités de lanthane présent comme impureté dans l'échantillon.

- Dosage du sodium

Dans l'aluminium, l'isotope ^{24}Na, servant au dosage du sodium, peut provenir de deux réactions nucléaires différentes :

$^{23}Na\ (n,\gamma)^{24}Na$

$^{27}Al\ (n,\alpha)^{24}Na$

La production du ^{24}Na par la réaction (n,α) provoquée par les neutrons rapides, peut donc être une source d'erreur pour le dosage du sodium.

Pour évaluer la contribution de la réaction (n,α) à la production de ^{24}Na, nous avons effectué deux irradiations distinctes de deux échantillons d'aluminium (aliminium de 1e électrolyse et aluminium de 2e électrolyse) dans les mêmes conditions que lors des analyses (flux, position et temps d'irradiation), mais sous enveloppe de cadmium.

De cette façon la composante thermique est pratiquement éliminée et donc l'éventuelle activité dû au Na^{24} proviendra de la réaction (n,α) par les neutrons rapides.

Les deux irradiations n'ayant pas donné d'activité détectable de ^{24}Na, l'activité due à cet isotope lors de l'analyse des échantillons est donc produite uniquement par la réaction $^{23}Na\ (n,\gamma)^{24}Na$ et les résultats obtenus pour le dosage du sodium, représentent donc bien les quantités de sodium contenu comme impureté dans les différents échantillons d'aluminium.

2) Analyse des résultats obtenus pour le dosage des éléments donnant naissance à des radioisotopes de longues périodes

Nous avons effectué après deux irradiations prolongées (286 heures à un flux de 3,45 10^{12} n/cm^2/sec^{-1}. et 268 heures à un flux de 3,12 10^{12} n/ cm/sec^{-1}), deux séries d'analyses des différents types d'échantillons: aluminium de 1ère électrolyse, aluminium de double électrolyse et aluminium de zone fondue.
Nous avons, analysé plus particulièrement deux échantillons afin de vérifier la validité et la reproductibilité du schéma d'analyse. D'autre part, afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par le laboratoire de Vitry nous avons analysé les échantillons I et III d'aluminium Super-Suisse provenant du barreau d'aluminium mentionné dans la figure 12.

Les résultats obtenus rassemblés dans les Tableaux XV, XVII, XIX, XXI sont de nouveau de trois types comme dans le Tableau XII précédent. Cependant, la valeur indiquée pour un élément réellement dosé, est obtenue après une seule mesure d'activité dont la déviation standard est inférieure à 10%.
Quant aux valeurs entre parenthèses correspondant aux éléments seulement détectés, celles-ci sont obtenues comme précédemment après des mesures d'activités dont les déviations standards sont supérieures à 10%. Pour les éléments ni dosés ni détectés on obtient des limites de détection calculées comme indiqué au chapitre II.

a) Essais de reproductibilité

Afin de vérifier la reproductibilité du schéma d'analyse, nous avons pour deux échantillons (aluminium de 1ère électrolyse et aluminium Super-Suisse de double électrolyse: échantillon I de Vitry), divisé la solution provenant de l'attaque de l'échantillon en trois parties

aliquotes qui ensuite ont été chacune analysées selon le schéma décrit.
Pour chaque types d'échantillon nous avons donc trois séries de résultats qui pour les éléments dosés sont repris dans le Tableau (XIV).
Pour chaque série de mesures, nous avons calculé la valeur moyenne et l'écart moyen ou erreur type que nous avons indiqué en ppm (σ_m) et en pour cent (σ_m %) - (42)

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\Sigma (\bar{x} - x_i)^2}{(n-1)n}}$$

$\bar{x}$ = moyenne arithmétique de résultats
x_i = un quelconque résultat
n = nombre de résultats individuels.

L'écart moyen est en général $\leq$ 5% sauf dans les cas du cérium et de l'antimoine pour lesquels une composante importante de l'imprécision est dûe aux erreurs statistiques sur les mesures d'activité.
Une dispersion importante des résultats est également constatée pour le zinc.

b) Examens des résultats

Pour chaque type d'aluminium analysé, nous avons deux tableaux, le premier tableau relatant les valeurs obtenues pour les éléments dosés et détectés, et pour les limites de sensibilité; le second tableau reprenant la liste des éléments dosés et détectés dans chacun des échantillons.
Comme il a été mentionné précédemment, nous avons effectué deux séries d'analyses correspondant à deux irradiations distinctes et les échantillons analysés seront numérotés respectivement A11 ... et A12..
Pour la plupart des échantillons, nous avons les résultats de l'analyse instrumentale sur l'échantillon solide et les résultats correspondants après séparations chimiques.

- 1 - Aluminium de 1ère électrolyse (Tableaux XV et XVI)

Avant séparations chimiques, le spectre de l'échantillon est dominé par les activités dûes au ^{65}Zn et au ^{59}Fe . En plus des éléments correspondants à ces deux isotopes, on dose dans chaque échantillon le scandium, le cobalt et le chrome.

TABLEAU XIV

ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE

ALUMINIUM DE 1e ELECTROLYSE

Eléments	Résultats ppm	$\bar{x}$	σ_m (ppm)	σ_m %
SCANDIUM	0,090, 0,092, 0,089	0,090	0,0008	0,9%
FER	705, 725, 750	726	13	1,8%
THORIUM	0,046, 0,040, 0,042	0,043	0,0017	4,0%
CHROME	- 4,0 4,1	4,05	-	-
ZINC	314 365 410	363	28	7,6%
CERIUM	0,65 0,57 0,68	0,63	0,03	5,2%

ALUMINIUM SUPER-SUISSE DE DOUBLE ELECTROLYSE

ECHANTILLON N°I de VITRY

Eléments	Résultats ppm	$\bar{x}$	σ_m	σ_m%
SCANDIUM	0,110, 0,104, 0,119	0,111	0,004	3,9%
THORIUM	0,100, 0,090, 0,100	0,097	0,003	3,4%
ANTIMOINE	0,019, 0,015, 0,019	0,0176	0,0013	7,3%
CERIUM	0,41 , 0,35 , 0,44	0,40	0,026	6,6%

RESULTATS OBTENUS POUR LE DOSAGE DES ELEMENTS DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES LONGUES

ALUMINIUM DE 1ère ELECTROLYSE

TABLEAU XV

Eléments	Al 1A	Al 1B		Al 1C		Al 1D		Al 2	
	Solide	Solide	Destructif	Solide	Destructif	Solide	Destructif	Solide	Destructif
SCANDIUM	0,101	0,106	-	0,109	-	0,101	-	0,117	0,090
COBALT	0,160	0,160	0,158	0,149	-	0,154	(0,2)	0,156	(0,18)
FER	612	617	590	617	591	599	620	815	726
THORIUM	(0,04)	(0,04)	0,043	≤ 0,03	-	(0,02)	0,037	(0,04)	0,043
CHROME	3,9	4,0	3,7	3,9	3,2	3,8	3,7	5	4,1
ZINC	392	404	395	381	381	377	384	482	363
HAFNIUM	(0,02)	≤ 0,01	(0,003)	≤ 0,01	-	≤ 0,02	≤ 0,001	≤ 0,02	(0,008)
ARGENT	≤ 0,15	(0,06)	0,07	(0,05)	(0,06)	(0,1)	(0,1)	≤ 0,16	≤ 0,08
ANTIMOINE	-	≤ 0,01	≤ 0,005	≤ 0,01	≤ 0,01	(0,02)	≤ 0,01	(0,003)	≤ 0,006
ZIRCONIUM	≤ 14	≤ 8	(5)	≤ 11	-	≤ 15	≤ 1	≤ 14	(3)
CERIUM	≤ 0,09	-	0,4	-	0,8	-	0,4	-	0,63
TERBIUM	≤ 0,01	≤ 0,006	≤ 0,004	≤ 0,008	(0,003)	≤ 0,01	≤ 0,003	≤ 0,01	≤ 0,006
SAMARIUM	≤ 0,007	-	≤ 0,001	≤ 0,005	≤ 0,002	≤ 0,006	≤ 0,002	≤ 0,001	≤ 0,005
YTTERBIUM	≤ 0,03	-	≤ 0,01	≤ 0,04	-	≤ 0,05	≤ 0,02	-	≤ 0,01
LUTETIUM	≤ 0,02	≤ 0,2	≤ 0,1	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 0,3	-	(0,01)
NEODYME	≤ 2	≤ 5	≤ 2	≤ 9	-	≤ 13	-	≤ 0,4	≤ 1
GADOLINIUM	≤ 0,7	-	≤ 0,1	≤ 0,5	-	-	-	≤ 0,6	≤ 0,4
EUROPIUM	≤ 0,002	≤ 0,001	≤ 0,001	(0,001)	(0,002)	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,003	(0,005)

Les résultats sont exprimés en ppm

TABLEAU XVI

LISTE DES ELEMENTS DOSES ET DETECTES DANS L'ALUMINIUM DE 1ère ELECTROLYSE

PERIODES LONGUES

Al 1A	Al 1B		Al 1C		Al 1D		Al 2	
solide	solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif
Sc	Sc	-	Sc	-	Sc	-	Sc	Sc
Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn
Co	Co	Co	Co	-	Co	(Co)	Co	(Co)
(Th)	(Th)	Th			(Th)	Th	(Th)	Th
		Ce*		Ce*		Ce*		Ce*
	(Ag)	Ag	(Ag)	(Ag)	(Ag)	(Ag)		
(Hf)								(Hf)
		(Zr)						(Zr)
			(Eu)	(Eu)				(Eu)
				(Tb)				
								(Lu)
					(Sb)		(Sb)	

Dans certains échantillons, on détecte le protactinium provenant du thorium, le hafnium, l'argent, l'antimoine et l'europium.
Après séparations chimiques, les résultats obtenus précédemment pour le fer, le zinc, le chrome et le cobalt sont confirmés en général à moins de 5% dans les échantillons de la 1ère série sauf pour le chrome dans l'échantillon A1 1C ou l'écart entre les deux valeurs avant et après séparations chimiques est plus important.
Les résultats obtenus pour le scandium après séparations chimiques ne sont pas repris pour les échantillons de la première série, le scandium n'ayant pas été séparé quantitativement sur le séparateur TPH.
Pour l'échantillon A1 2 les valeurs obtenues pour le scandium, le fer le zinc et le chrome sont 25% plus élevées dans l'échantillon solide que les valeurs obtenues après séparations chimiques. Comme il a été expliqué au Chapitre III (Tableau V), il semble qu'il y ait une erreur systématique dans les mesures d'activité de l'échantillon solide, mesuré dans des dispositions géométriques différentes des conditions standard.
Dans la plupart des échantillons, on dose le thorium qui était seulement détecté avant séparations.
Dans l'échantillon A1 1B on dose également l'argent.
Après séparations des terres rares, on voit le cérium dans tous les échantillons. Cependant, les valeurs obtenues ne peuvent être prises en considération pour le dosage de cet élément du fait de la présence d'uranium constatée dans ce type d'échantillon lors des analyses en périodes moyennes. De plus, on a observé dans les spectres de ces échantillons, le ^{140}La de 40 heures descendant du ^{140}Ba de 12,8 jours provenant de la fission de l'uranium.

Dans certains échantillons, on détecte l'argent, le hafnium, l'europium, le terbium et le zirconium, ce dernier élément pouvant provenir de la fission de l'uranium.

Après séparations, dans plusieurs échantillons, les valeurs obtenues pour le cobalt dosé avant séparations, sont proches des limites de sensibilité, cet élément étant isolé en solution (volume : 20 ml) et mesure dans des conditions de géométrie défavorable.

Pour les éléments qui ne sont ni dosés ni détectés, les limites de sensibilité après séparations sont abaissées jusqu'à un facteur 20.

- 2 - Aluminium de double électrolyse (Tableaux XVII et XVIII)

Avant séparations chimiques, le spectre est dominé par l'activité dûe au ^{46}Sc. En plus de cet élément, on dose ou on détecte le thorium et le cérium, ce dernier ne provenant pas de la fission de l'uranium.
L'antimoine est détecté dans tous les échantillons et le zirconium dans l'échantillon Al 1A.
Après séparations chimiques, on dose dans tous les échantillons le thorium et l'antimoine. Le cérium est soit dosé, soit détecté. Le scandium n'a pas été dosé dans la première série d'analyse après séparations chimiques n'ayant pas été adsorbé quantitativement sur le séparateur TPH.

Dans tous les échantillons on détecte le chrome et dans les échantillons Al 1B et Al 2B le terbium.

Pour l'échantillon Al 2B, les résultats obtenus dans l'échantillon solide pour les éléments dosés: scandium, thorium et cérium sont toujours plus élevés (10 à 20%) que les valeurs trouvées avant séparations. Ceci pourrait s'expliquer par des conditions de géométrie incorrectes lors de la mesure des activités dans l'échantillon solide.

RESULTATS OBTENUS POUR LE DOSAGE DES ELEMENTS DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES LONGUES

ALUMINIUM DE DOUBLE ELECTROLYSE

TABLEAU XVII

Eléments	Al 1A Solide	Al 1B Solide	Al 1B Destructif	Al 1C Solide	Al 1C Destructif	Al 2A Solide	Al 2B Solide	Al 2B Destructif
SCANDIUM	0,097	0,101	-	0,105	-	0,148	0,140	0,126
COBALT	≤ 0,002	≤ 0,003	≤ 0,002	≤ 0,003	(0,002)	≤ 0,005	(0,001)	≤ 0,0006
FER	≤ 2	≤ 3	-	≤ 5	≤ 3	≤ 6	≤ 3	(0,5)
THORIUM	0,08	(0,08)	0,056	(0,09)	(0,061)	(0,14)	(0,117)	0,088
CHROME	≤ 0,05	≤ 0,1	(0,02)	≤ 0,1	(0,02)	≤ 0,1	≤ 0,06	(0,04)
ZINC	≤ 0,3	-	≤ 0,05	-	≤ 1	≤ 8	≤ 0,4	≤ 0,02
HAFNIUM	≤ 0,003	≤ 0,006	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,008	≤ 0,004	≤ 0,0005
ARGENT	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,008	≤ 0,006	≤ 0,008	≤ 0,1	≤ 0,06	≤ 0,01
ZIRCONIUM	(3)	≤ 4,6	≤ 0,6	-	≤ 0,5	≤ 8	≤ 4	≤ 0,2
ANTIMOINE	(0,07)	(0,07)	0,043	(0,05)	0,047	(0,03)	(0,03)	0,017
CERIUM	0,31	(0,42)	0,35	(0,44)	(0,25)	0,50	0,53	0,45
SAMARIUM	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,001	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,004	≤ 0,002	≤ 0,0007
YTERBIUM	≤ 0,006	≤ 0,007	-	≤ 0,02	≤ 0,0009	≤ 0,01	≤ 0,006	-
LUTETIUM	≤ 0,008	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,007	(0,02)	≤ 0,001
NEODYME	≤ 0,2	≤ 1	≤ 1	≤ 2	≤ 2	≤ 0,4	≤ 0,1	(0,2)
GADOLINIUM	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,1	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,07
EUROPIUM	≤ 0,0006	≤ 0,0006	≤ 0,0003	≤ 0,0007	≤ 0,0005	≤ 0,002	≤ 0,0009	≤ 0,0003
TERBIUM	≤ 0,007	≤ 0,009	(0,003)	≤ 0,005	≤ 0,003	≤ 0,02	≤ 0,009	(0,006)

Les résultats sont exprimés en ppm

LISTE DES ELEMENTS DOSES ET DETECTES DANS L'ALUMINIUM DE DOUBLE ELECTROLYSE

PERIODES LONGUES

Al 1A solide	Al 1B solide	Al 1B destructif	Al 1C solide	Al 1C destructif	Al 2A solide	Al 2B solide	Al 2B destructif
Sc	Sc	-	Sc	-	Sc	Sc	Sc
Ce	(Ce)	Ce	(Ce)	(Ce)	Ce	Ce	Ce
Th	(Th)	Th	(Th)	Th	(Th)	Th	Th
(Sb)	(Sb)	Sb	(Sb)	Sb	(Sb)	(Sb)	Sb
(Zr)		(Cr)		(Cr)			(Cr)
	(Tb)						(Tb)

TABLEAU XVIII

Les limites de sensibilité sont abaissées dans certains cas jusqu'à un facteur 20.

- 3 - Aluminium de zone fondue (Tableaux XIX et XX)

Avant séparations chimiques, le spectre est dominé par l'activité dûe au ^{46}Sc et on ne distingue aucun autre radioisotope à part le chrome dans l'échantillon Al 2.

Après séparations chimiques, on dose le thorium dans l'échantillon Al 1A et on détecte le chrome dans trois des échantillons. Les limites de sensibilité après séparations chimiques sont dans certains cas abaissées jusqu'à un facteur 30.

- 4 - Echantillons d'aluminium Super-Suisse de double électrolyse (Tableaux XXI et XXII)

Afin d'effectuer la comparaison des résultats avec ceux obtenus par le laboratoire de Vitry-sur-Seine, nous avons dosé les éléments produisant des radioisotopes de périodes longues dans les échantillons I et III du barreau d'aluminium Super Suisse.

Avant séparations chimiques les spectres sont dominés par l'activité dûe au ^{46}Sc. A côté du scandium, on dose dans les deux échantillons, le thorium, l'antimoine et le cérium, celui-ci ne provenant pas de la fission de l'uranium.

Après séparations chimiques,

les résultats obtenus pour le scandium, l'antimoine, le cérium et le thorium sont en général $\simeq$ 15% plus faibles que les résultats obtenus pour les échantillons solides.

Dans l'échantillon I, les limites de sensibilité après séparations chimiques ne sont en général pas abaissées, les analyses n'ayant été effectuées que sur des parties aliquotes de l'échantillon. Pour l'échantillon III, les limites de sensibilité sont abaissées jusqu'à un facteur 10.

RESULTATS OBTENUS POUR LE DOSAGE DES ELEMENTS DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES LONGUES

ALUMINIUM DE ZONE FONDUE

TABLEAU XIX

Eléments	Al 1A		Al 1B		Al 1C		Al 2	
	solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif
SCANDIUM	0,077	-	0,078	-	0,075	-	0,095	-
COBALT	-	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,001	≤ 0,0002
FER	-	≤ 1	≤ 4	≤ 1	≤ 4	≤ 1	≤ 1	≤ 0,1
THORIUM	-	0,041	≤ 0,01	≤ 0,001	≤ 0,01	≤ 0,002	≤ 0,004	≤ 0,00002
CHROME	-	(0,06)	≤ 0,1	(0,09)	≤ 0,1	≤ 0,04	(0,14)	(0,09)
ZINC	-	≤ 0,04	-	≤ 0,05	-	≤ 0,07	≤ 3	≤ 0,009
HAFNIUM	-	≤ 0,0005	≤ 0,005	≤ 0,0008	≤ 0,005	≤ 0,002	≤ 0,004	≤ 0,0002
ARGENT	-	≤ 0,007	≤ 0,04	≤ 0,006	≤ 0,04	≤ 0,008	≤ 0,04	≤ 0,006
ZIRCONIUM	-	≤ 0,2	≤ 4	≤ 0,4	≤ 4	≤ 0,8	≤ 3	≤ 0,08
ANTIMOINE	-	≤ 0,001	≤ 0,07	≤ 0,002	≤ 0,02	≤ 0,002	≤ 0,003	≤ 0,0001
CERIUM	-	≤ 0,08	≤ 0,04	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,02	≤ 0,01	≤ 0,0005
SAMARIUM	-	≤ 0,005	≤ 0,002	≤ 0,0002	≤ 0,002	≤ 0,0003	≤ 0,001	≤ 0,0004
YTERBIUM	-	≤ 0,02	≤ 0,01	≤ 0,001	-	≤ 0,003	≤ 0,004	≤ 0,001
LUTETIUM	-	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 0,1	≤ 0,7	-	≤ 0,02	≤ 0,002
NEODYME	-	≤ 2	≤ 2	≤ 0,2	≤ 0,6	-	≤ 0,1	≤ 0,1
GADOLINIUM	-	≤ 0,3	≤ 0,1	≤ 0,002	≤ 0,1	-	≤ 0,1	-
EUROPIUM	-	≤ 0,001	≤ 0,0004	≤ 0,00006	≤ 0,0005	≤ 0,00008	≤ 0,0005	≤ 0,0001
TERBIUM	-	≤ 0,007	≤ 0,003	≤ 0,0003	≤ 0,003	≤ 0,0005	≤ 0,002	≤ 0,0005

Les résultats sont exprimés en ppm

TABLEAU XX

LISTE DES ELEMENTS DOSES ET DETECTES

DANS L'ALUMINIUM DE ZONE FONDUE

PERIODES LONGUES

Al 1A		Al 1B		Al 1C		Al 2	
Solide	destructif	Solide	destructif	Solide	destructif	Solide	destructif
Sc	-	Sc	-	Sc	-	Sc	-
	Th (Cr)		(Cr)			(Cr)	(Cr)

TABLEAU XXI

ALUMINIUM SUPERSUISSE DE DOUBLE ELECTROLYSE

RESULTATS OBTENUS POUR LE DOSAGE DES ELEMENTS DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES LONGUES.

Eléments	Echantillon I		Echantillon III	
	solide	après sép.chim.	solide	après sép.chim.
SCANDIUM	0,135	0,111	0,127	-
COBALT	≤ 0,0015	≤ 0,001	≤ 0,001	(0,0009)
FER	≤ 1	(2)	≤ 2	(0,9)
THORIUM	0,12	0,097	0,11	(0,09)
CHROME	≤ 0,03	(0,04)	≤ 0,03	0,03
ZINC	≤ 2	(0,02)	≤ 2	(0,04)
HAFNIUM	≤ 0,003	≤ 0,0004	≤ 0,003	≤ 0,0003
ARGENT	≤ 0,03	(0,003)	≤ 0,03	≤ 0,003
ZIRCONIUM	≤ 2	≤ 0,3	≤ 2	≤ 0,2
ANTIMOINE	0,022	0,018	0,021	0,019
CERIUM	0,47	0,40	0,44	0,37
SAMARIUM	≤ 0,001	≤ 0,0007	≤ 0,001	≤ 0,0003
YTTERBIUM	≤ 0,003	≤ 0,0007	≤ 0,003	≤ 0,001
LUTETIUM	≤ 0,002	≤ 0,003	(0,01)	≤ 0,003
NEODYME	≤ 0,07	≤ 0,1	≤ 0,07	≤ 0,2
GADOLINIUM	≤ 0,1	≤ 0,07	≤ 0,1	-
EUROPIUM	≤ 0,0005	≤ 0,0007	≤ 0,0004	≤ 0,0001
TERBIUM	≤ 0,005	≤ 0,004	≤ 0,005	-

Les résultats sont exprimés en ppm

TABLEAU XXII

LISTE DES ELEMENTS DOSES ET DETECTES DANS

L'ALUMINIUM SUPER-SUISSE DE DOUBLE ELECTROLYSE

Périodes Longues

Echantillon I		Echantillon III	
solide	destructif	solide	destructif
Sc	Sc	Sc	-
Sb	Sb	Sb	Sb
Ce	Ce	Ce	Ce
Th	Th	Th	(Th)
	(Cr)		Cr
	(Fe)		(Fe)
	(Zn)		(Zn)
	(Ag)		
		(Lu)	

c) Comparaison des résultats obtenus pour l'aluminium Super-Suisse de double électrolyse

On a rassemblé dans le Tableau XXIII les résultats obtenus par le laboratoire de Vitry-sur-Seine en analyse instrumentale pour les échantillons A, B et C du barreau d'aluminium Super-Suisse de double électrolyse et les résultats obtenus par notre laboratoire pour les échantillons I, II, III et IV de ce même barreau, les échantillons II et IV ayant été analysés en périodes moyennes et les échantillons I et III en périodes longues. Les valeurs reprises dans le tableau pour les échantillons I, II, III, IV sont les valeurs obtenues après séparations chimiques (mesures d'activité dans des conditions de géométrie bien définies) à part pour le scandium où les résultats notés avec une astérisque sont généralement obtenus sur l'échantillon solide.

On peut faire les observations suivantes :

Nous avons obtenu des résultats pour tous les éléments dosés par le laboratoire de Vitry sauf pour le cobalt et le fer qui ne sont que détectés.

Les valeurs obtenues par les deux laboratoires sont en général en bonne concordance sauf pour l'antimoine dans l'échantillon II dosé à l'aide de ^{122}Sb de 2,8 jours où la valeur obtenue est nettement plus élevée que les résultats obtenus pour les échantillons I et III où le dosage a été effectué à l'aide de ^{124}Sb de 60 jours.

Nous obtenons, en plus, des valeurs pour le dosage des terres rares : samarium et dysprosium.

La faible proportion du flux de neutrons rapides par rapport au flux de neutrons thermiques dans le réacteur Ispra 1, nous a permis de réaliser le dosage du sodium.

Le zinc, l'argent et le lutetium sont détectés dans certains échantillons.

TABLEAU XXIII

COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS POUR L'ALUMINIUM SUPER-SUISSE DE DOUBLE ELECTROLYSE

Eléments	Laboratoire de Vitry			Laboratoire d'Ispra			
	A	B	C	périodes moyennes II	périodes moyennes IV	périodes longues I	périodes longues III
ARSENIC	0,13	0,13	0,13	0,16			
CERIUM	0,46	0,40	0,43		0,35	0,40	0,37
COBALT	0,0012	0,0010	0,0009			≤ 0,001	(0,0009)
CHROME	0,046	0,032	0,039			(0,04)	0,03
CUIVRE	0,49	0,48	0,47	0,52	0,51		
FER	0,80	0,72	0,75			(2)	(0,9)
LANTHANE	0,10	0,088	0,098	0,11	0,11		
	0,093	0,080	0,091				
MANGANESE	0,10	0,092	0,097	0,10	0,096		
ANTIMOINE	0,033	0,030	0,030	0,074		0,018	0,019
SCANDIUM	0,13	0,10	0,11	0,110*	0,114*	0,135*-0,011	0,127*
	0,13	0,10	0,12				
THORIUM	0,11	0,087	0,096			0,097	(0,09)
SAMARIUM				0,0101	0,0095		
DYSPROSIUM				0,0076	0,0070		
SODIUM				0,53	0,56		
ARGENT						(0,003)	
ZINC							(0,04)
LUTETIUM							(0,01)

Les résultats sont exprimés en ppm

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA CALCITE : dosage des impuretés donnant naissance à des radioisotopes de longues périodes.

I - ELEMENTS A DOSER ET TYPES D'ECHANTILLONS ANALYSES

Afin d'appliquer les principes d'analyse décrits précédemment à un autre type d'échantillon que l'aluminium, on a étudié le dosage des impuretés donnant naissance à des radioisotopes de longues périodes, dans un échantillon d'origine géologique : la calcite.

Nous avons analysé trois types d'échantillons : la calcite naturelle, la calcite synthétique provenant de la calcite naturelle à haute teneur de manganèse (150 ppm) et la calcite synthétique à basse teneur de manganèse (11 ppm); les éléments intéressants à doser dans ces échantillons étant les suivants : barium, strontium, rubidium, cesium, chrome, fer, cobalt, zinc, thorium, et terres rares (tableau XXIV).
Des irradiations longues de 15 et 20 jours à des flux de 5 et 2 $\times 10^{12}$ $n/cm^2/sec^{-1}$ au réacteur Ispra-1, ont montré pour tous les échantillons, même après quinze jours de décroissance, une forte activité à 160 KeV dûe au ^{47}Sc provenant de la calcite par la réaction suivante $^{46}Ca\ (n,\gamma)\ ^{47}Ca \xrightarrow{\beta^-} {}^{47}Sc$ la période du ^{47}Ca étant de 4,8 jours et celle du ^{47}Sc de 3,4 jours.

Les échantillons de calcite naturelle et ceux de calcite synthétique à basse teneur de manganèse présentent également une forte activité dûe au ^{85}Sr à 515 KeV.
Pour les échantillons de calcite synthétique à haute teneur de manganèse les activités prépondérantes sont dûes en plus au ^{47}Sc, au ^{59}Fe et à ^{152}Eu.
Les autres pics observés dans les différents spectres sont, du fait de ces différentes activités, entachés d'erreurs importantes et les limites de

TABLEAU XXIV

LISTE DES ELEMENTS RECHERCHES DANS LA CALCITE DONT LES RADIOISOTOPES ONT DES PERIODES LONGUES

Elément	Réactions nucléaires	Période de l'isotope produit
Ba	$^{130}Ba\ (n,\gamma)\ ^{131}Ba$	11,5 j.
Sr	$^{84}Sr\ (n,\gamma)\ ^{85}Sr$	64 j.
Rb	$^{55}Rb\ (n,\gamma)\ ^{56}Rb$	18,6 j.
Cs	$^{133}Cs\ (n,\gamma)\ ^{134}Cs$	2,07 a.
Cr	$^{50}Cr\ (n,\gamma)\ ^{51}Cr$	27,8 j.
Fe	$^{58}Fe\ (n,\gamma)\ ^{59}Fe$	45 j.
Co	$^{59}Co\ (n,\gamma)\ ^{60}Co$	5,25 a.
Zn	$^{64}Zn\ (n,\gamma)\ ^{65}Zn$	245 j.
Sc	$^{45}Sc\ (n,\gamma)\ ^{46}Sc$	84 j.
Ce	$^{140}Ce\ (n,\gamma)\ ^{140}Ce$	32 j.
Yb	$^{168}Yb\ (n,\gamma)\ ^{169}Yb$	32 j.
Lu	$^{176}Lu\ (n,\gamma)\ ^{177}Lu$	6,8 j.
Nd	$^{146}Nd\ (n,\gamma)\ ^{147}Nd$	11,5 j.
Tb	$^{159}Tb\ (n,\gamma)\ ^{160}Tb$	73 j.
Gd	$^{152}Gd\ (n,\gamma)\ ^{153}Gd$	230 j.
Eu	$^{151}Eu\ (n,\gamma)\ ^{152}Eu$	12,5 a.
Tm	$^{169}Tm\ (n,\gamma)\ ^{170}Tm$	125 j.
Th	$^{232}Th\ (n,\gamma)\ ^{233}Th$	23 min.
	$\downarrow \beta^-$	
	^{233}Pa	27 j.

sensibilité pour certains éléments non détectés sont élevées. C'est pourquoi on a effectué les dosages des éléments cités ci-dessus après séparations chimiques des éléments interférants.

Pour établir un schéma de séparations chimiques, on a essayé de respecter les idées suivantes :

1) garder le calcium de la calcite en solution jusqu'à la fin de l'analyse
2) séparer sélectivement le ^{47}Sc produit par le ^{47}Ca de la calcite, le plus rapidement possible.
3) séparer le strontium, le fer et l'europium des autres éléments.

II - IRRADIATION

Deux séries d'irradiations ont été effectuées au réacteur Ispra 1, respectivement de 20 jours à un flux de 2,03 10^{12} $n/cm^2/sec^{-1}$ et de 15 jours au flux de 5,5 10^{12} $n/cm^2/sec^{-1}$. Les échantillons dont les poids sont compris entre 60 mg et 500 mg, sont enveloppés dans une feuille d'aluminium et sont irradiés en même temps que deux fils de l'alliage Al-Mg-Co servant de moniteur de flux.

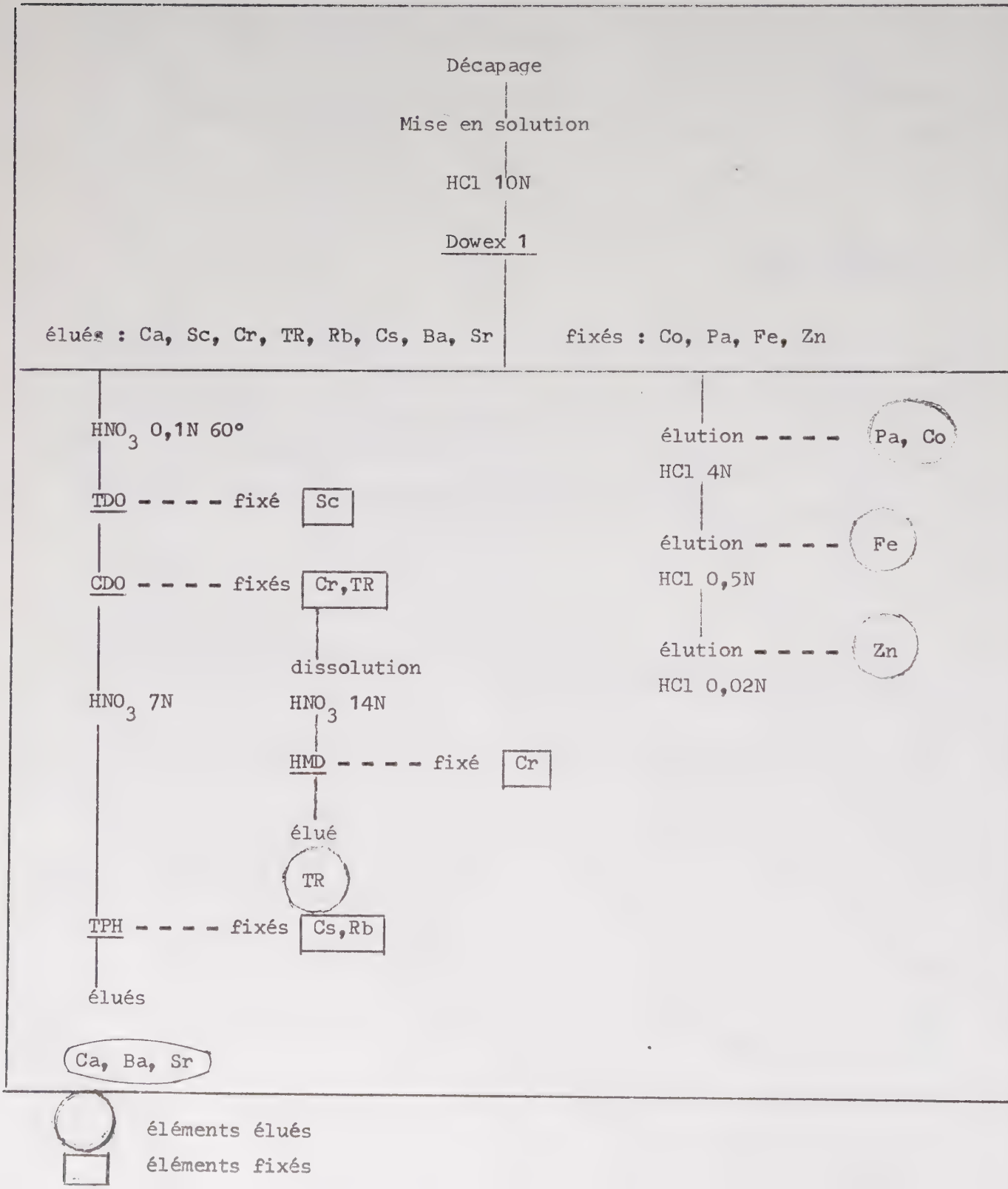
III - MISE EN SOLUTIONS ET SEPARATIONS CHIMIQUES (tableau XXV)

1) Etablissement du schéma d'analyse

Les échantillons sont dissous en milieu HCl 10 N. On procède directement à une séparation en deux groupes d'éléments par passage de la solution d'attaque sur la résine anionique Dowex 1 x 8. Les éléments élués en milieu HCl 10N sont avec le calcium de la calcite, le barium, le strontium, le rubidium, le césium, le chrome, le scandium et les terres rares; les éléments fixés sont le fer, le cobalt, le zinc et le protactinium.

TABLEAU XXV

SCHEMA DES SEPARATIONS CHIMIQUES POUR L'ANALYSE DES IMPURETES DANS LA CALCITE, DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES LONGUES



a) Dosage des éléments élués

En consultant les cartes perforées et après divers essais synthétiques, on a adopté le schéma du tableau XXV, afin d'isoler en premier lieu le scandium et de séparer ensuite le plus sélectivement possible le strontium et les terres rares des autres éléments. Le scandium est adsorbé en milieu HNO_3 0,1 N à 60° sur le séparateur oxyde d'étain (TDO).
Dans le même milieu, les terres rares et le chrome sont adsorbés sur l'oxyde de cadmium (CDO); on dissout ensuite le séparateur dans HNO_3 14N et on adsorbe le chrome sur l'oxyde de manganèse hydraté(HMD), les terres rares restant en solution.
Le rubidium et le césium sont adsorbés sur le phosphate de titane (TPH) en milieu HNO_3 7N. Il reste en solution en plus du calcium de la calcite, le barium et le strontium.
Il n'a pas été possible de procéder à la séparation barium strontium car parmi les essais répertoriés, cette séparation se fait exclusivement en milieu H_2SO_4, milieu qui provoque la précipitation de $CaSO_4$.

b) Analyse des éléments fixés sur la résine Dowex

Le cobalt et le protactinium provenant du thorium sont élués en milieu HCl 4N en présence d'entraîneur cobalt, le fer est élué en milieu HCl 0,5 N en présence d'entraîneur fer et le zinc en milieu HCl 0,02 N en présence d'entraîneur zinc.

2) Mode opératoire

Après décapage de l'échantillon avec de l'acide acétique concentré, celui-ci est dissout dans 5ml d'HCl 10N et quelques gouttes de HNO_3 afin d'oxyder le fer.
On percole cette solution sur une colonne de 3 cm de hauteur et de 1 cm de largeur remplie de la résine Dowex 1 x 8 100-200 mesh. On lave avec 15 ml d'HCl 10N.

a) Analyse des éléments élués : barium, strontium, rubidium, cérium, chrome scandium, terres rares et calcium de la calcite.
Les solutions d'élution et de lavage réunies (HCl 10N) sont portées à sec

et ensuite reprises par 10 ml d'HNO_3 0,1N à 60°.

On passe cette solution sur le séparateur TDO contenu dans la colonne standard et chauffée à 60° afin de fixer le scandium (^{47}Sc produit par le ^{47}Ca et ^{46}Sc produit par le scandium contenu dans la calcite).

La séparation suivante des terres rares et du chrome sur CDO, est effectuée en bain, le séparateur CDO se présentant en grains trop fins pour effectuer la séparation en colonne.

En pratique, la solution HNO_3 0,1N est mise en présence de ≃ 1 gr CDO et est agitée pendant un quart d'heure. Après centrifugation on recueille la solution surnageante. Pour recueillir quantitativement dans la solution les éléments non adsorbés il est nécessaire d'effectuer un lavage de CDO avec 5 ml d'HNO_3 0,1N en répétant l'opération précédente. On porte à sec les solutions précédentes réunies et on reprend par 5 à 10 ml d'HNO_3 7N. On fait passer cette solution sur TPH contenu dans la colonne standard et on lave avec 10 ml d'HNO_3 7N, le rubidium et le césium étant adsorbé sur ce séparateur.

On recueille la solution qui peut contenir en plus de l'activité dûe à ^{47}Ca de la calcite, le ^{85}Sr et le ^{131}Ba.

S'il est nécessaire de séparer le chrome des terres rares, adsorbés sur CDO, on procède comme suit : après mesure de l'activité du séparateur CDO afin de doser les terres rares, celui-ci est dissout dans 10 ml d'HNO_3 14N et cette solution est passée sur HMD contenu dans une colonne standard. On lave par 10 ml d'HNO_3 14N. Dans ces conditions le chrome est adsorbé sur séparateur, les terres rares restant en solution.

b) Analyse des éléments fixés sur la résine Dowex en milieu HCl 10N:

cobalt, protactinium, fer, zinc.

Le protactinium provenant du thorium et le cobalt sont élués par 20 ml d'HCl 4N et quelques gouttes d'entraîneur cobalt, le fer par 20 ml d'HCl 0,5N en présence d'entraîneur fer et le zinc par 20 ml d'HCl 0,02N en présence d'entraîneur zinc.

c) Les séparateurs et la résine Dowex contenus dans les colonnes sont transvasés dans les porte échantillons afin d'effectuer les mesures d'activité au détecteur Ge (Li) à l'aide du passeur automatique d'échantillons tandis que les solutions recueillies dans les bouteilles calibrées sont volumées au niveau de 20 ml et mesurées séparément.

d) Remarques

Pour les calcites ne présentant pas une activité prépondérante dûe au ^{59}Fe, on ne procède pas à l'élution de la résine Dowex et on distingue les éléments fixés sur celle-ci (fer, cobalt, zinc, protactinium) à l'aide de la spectrométrie γ.

En suivant complètement le schéma établi, il est possible d'effectuer en un jour les séparations chimiques de trois échantillons.

En tenant compte que 20 heures de mesure sont en moyenne nécessaires pour chaque échantillon, il est possible d'effectuer trois analyses par semaine en ayant à sa disposition un détecteur Ge (Li) la nuit pour les mesures effectuées à l'aide du passeur automatique et une partie de la journée pour les mesures des solutions.

IV - TRAITEMENT DES SPECTRES

La "Librairie orientée" aidant au dépouillement des spectres a été constituée selon les principes expliqués dans le cas de l'aluminium : pics de $1^{ière}$ classe, pics de $2^{ième}$ classe avec les pics interférants et les pics de contrôle. Nous avons noté en plus les pics (précédés de la lettre M) dûs au ^{47}Ca et au ^{47}Sc provenant du calcium de la calcite. Les pics sont rassemblés dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXVI

LISTE DES RADIOISOTOPES REPRIS DANS LA "LIBRAIRIE ORIENTEE" DANS LE CAS DU DOSAGE DES IMPURETES DANS LA CALCITE PRODUISANT DES RADIOISOTOPES DE PERIODES LONGUES

Pics de 1e classe		Pics de contrôle		
Isotopes	énergie en keV	Isotopes	éléments interférants	énergie en keV du pic de contrôle
$1^{141}Ce$	145,4			
$1^{169}Yb$	177	$C^{169}Yb$	Lu, Pa	110
			Tb	197,8
$1^{177}Lu$	208,4			
$1^{177}Lu$	250			
$1^{147}Nd$	531	$C^{147}Nd$	Yb, Pa	91,4
$1^{134}Cr$	569,3			
$1^{134}Cr$	604,7			
$1^{134}Cr$	795,8			
$1^{160}Tb$	879,4	$C^{160}Tb$	Yb	197,2
			Pa	298,6
$1^{46}Sc$	889,4	$C^{46}Sc$	Zn	1120,3
$1^{153}Gd$	103,2	$C^{153}Gd$	Pa	97,5
$1^{56}Rb$	1076,6			
$1^{59}Fe$	1098,6			
$1^{59}Fe$	1291,6			
$1^{60}Co$	1332,4	$C^{60}Co$	Tb	1173,1
$1^{152}Eu$	344,2	$C^{152}Eu$	Yb, Ba	121,8
	778,6		Lu	244,6
	1407			

TABLEAU XXVI (suite)

Pics de 2e classe			Pics de contrôle		
sotope	Isotopes interférants	énergie en keV	Isotope	éléments interférants	énergie en keV du pic de contrôle
^{233}Pa	$^{169}Yb,1$	307,5	$C^{233}Pa$	Tb	2999
^{170}Tm	$^{233}Pa,2$	84,4			
	$^{160}Tb,1$				
^{131}Ba	$^{160}Tb,1$	216,1			
^{51}Cr	$^{147}Nd,1$	320			
	$^{177}Lu,1$				
^{65}Zn	$^{152}Eu,1$	1115,4			
	$^{46}Sc,1$				
^{85}Sr	$^{65}Zn,2$	515			

Pics dus au Ca^{47} et au Sc^{47}	
^{47}Ca	489,5
^{47}Ca	807,4
^{47}Ca	1296,4
^{47}Sc	159,8

V - RESULTATS ANALYTIQUES

On a effectué, après deux irradiations prolongées (20 jours à un flux de 2×10^{12} n/cm^2/sec^{-1} et 15 jours à un flux de 5×10^{12} n/cm^2/sec^{-1}) deux séries d'analyses de différents types de calcite : calcite naturelle, calcite synthétique provenant de la calcite naturelle, à haute teneur de manganèse et calcite synthétique à basse teneur de manganèse.

1) Essais de reproductibilité

Sur trois échantillons, nous avons effectué des essais de reproductibilité du schéma d'analyse. Nous avons divisé la solution provenant de l'attaque de l'échantillon en diverses parties aliquotes qui ont été, ensuite, chacune analysées selon le schéma décrit. On a ainsi obtenu trois séries de résultats pour l'échantillon de calcite naturelle Ca 2C et deux séries de résultats pour l'échantillon de calcite synthétique provenant de la calcite naturelle Ca 2D et pour l'échantillon de calcite synthétique à basse teneur de manganèse Ca 2E. Les résultats des éléments dosés dans chaque échantillon sont repris dans le tableau XXVII.

Pour tous les résultats on a calculé la valeur moyenne $\bar{x}$ des mesures et dans le cas de la calcite naturelle l'écart moyen σ_m indiqué en ppm et en pour cent σ_m%. On observe que la dispersion est inférieure à 5%.

2) Examen des résultats

Comme pour les échantillons d'aluminium, nous avons pour chaque type d'échantillons deux tableaux, le premier tableau relatant les valeurs obtenues pour les éléments dosés et détectés et pour les limites de sensibilité; le second tableau reprenant la liste des éléments dosés et détectés dans chacun des échantillons.

a) Calcite naturelle (Tableaux XXVIII et XIX)

Trois échantillons (Ca 1A, Ca 1B, Ca 1C) ont été analysés dans la première série d'analyses. On a obtenu des résultats en analyse non destructive pour ces trois échantillons et pour deux d'entre eux les résultats correspondants après séparations chimiques.

TABLEAU XXVII

ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE

CALCITE NATURELLE

éléments	Résultats ppm	$\bar{x}$	σ_m (ppm)	$\sigma_{m\%}$
Sc	0,682; 0,682; 0,668	0,677	0,004	0,7%
Sr	1127; 1064; 1121	1104	20	1,8%
Th→Pa	0,115; 0,109; 0,100	0,108	0,004	4%
Ce	7,71; 8,42; 8,03	8,05	0,20	2,5%
Tb	0,16; 0,16; 0,14	0,15	0,006	4,3%
Eu	0,216; 0,225; 0,214	0,218	0,003	1,5%
CALCITE A HAUTE TENEUR DE MANGANESE				
Sc	0,103; 0,105	0,104		
Sr	55; 52	53,5		
Co	0,0707; 0,0668	0,0687		
Fe	26,8; 25,4	26,1		
Zn	1,07; 0,992	1,03		
Ce	2,64; 2,82	2,73		
Tb	0,077; 0,083	0,080		
Eu	0,201; 0,219	0,209		
CALCITE A BASSE TENEUR DE MANGANESE				
Cr	0,091; 0,090	0,0905		
Sc	0,0052; 0,0048	0,0050		
Sr	228; 235	231,5		
Zn	0,66; 0,55	0,60		
Eu	0,0037; 0,0041	0,0039		

CALCITE NATURELLE

RESULTATS OBTENUS POUR LE DOSAGE DES ELEMENTS DONANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES LONGUES

Eléments	CA 1A	CA 1B		CA 1C		CA 2A	CA 2B	CA 2C	
	solide	solide	destructif	solide	destructif	solide	solide	solide	destructif
CHROME	≤ 0,3	≤ 3	≤ 0,06	≤ 0,4	≤ 0,1	≤ 0,08	≤ 0,1	≤ 0,1	(0,05)
CERIUM	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,001	≤ 0,06	(0,009)	≤ 0,008	≤ 0,01	≤ 0,08	≤ 0,001
RUBIDIUM	≤ 1	≤ 1	≤ 0,09	≤ 2	≤ 0,04	≤ 0,4	≤ 0,5	≤ 0,6	(0,5)
SCANDIUM	0,185	0,175	0,169	1,04	1,06	0,23	0,438	0,707	0,677
STRONTIUM	2524	2884	2721	1617	1824	1300	955	963	1104
BARIUM	≤ 26	-	≤ 37	-	≤ 18	-	-	-	≤ 160
THORIUM	(0,24)	(0,12)	0,147	0,87	0,82	0,16	≤ 0,02	-	0,108
COBALT	(0,006)	≤ 0,007	(0,004)	≤ 0,02	-	≤ 0,002	≤ 0,003	≤ 0,004	≤ 0,0006
FER	≤ 10	≤ 11	≤ 2	≤ 23	≤ 1	≤ 3	≤ 5	≤ 5	≤ 1
ZINC	-	-	(0,5)	≤ 3	(0,2)	≤ 0,5	≤ 0,7	≤ 1	≤ 0,08
CERIUM	4,6	4,2	3,9	8,5	8,2	3,7	2,5	8,8	8,0
YTTERBIUM	(0,13)	(0,17)	(0,09)	(0,7)	0,64	(0,17)	0,30	0,54	(0,4)
LUTETIUM	≤ 0,06	≤ 0,07	(0,08)	(0,5)	(0,4)	(0,05)	(0,1)	(0,2)	≤ 3
NEODYME	(2)	≤ 3	(2)	≤ 7	(6)	≤ 2	≤ 2	(4)	≤ 30
TERBIUM	≤ 0,05	(0,07)	0,03	≤ 0,05	0,19	(0,4)	(0,1)	0,17	0,15
GADOLINIUM	-	-	-	-	-	-	≤ 0,2	-	≤ 0,6
EUROPIUM	0,061	0,062	0,057	0,27	0,26	0,067	0,099	0,24	0,22
SAMARIUM	≤ 0,009	≤ 0,003	-	-	-	≤ 0,003	≤ 0,003	≤ 0,003	≤ 0,008

TABLEAU XXVIII

Les résultats sont exprimés en ppm

LISTE DES ELEMENTS DOSES ET DETECTES DANS LA CALCITE NATURELLE

CA 1A solide	CA 1B solide	CA 1B destructif	CA 1C solide	CA 1C destructif	CA 2A solide	CA 2B solide	CA 2C solide	CA 2C destructif
Sc	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc
Sr	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr
Ce	Ce	Ce	Ce	Ce	Ce	Ce	Ce	Ce
Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu
(Th)	(Th)	Th	Th	Th	Th	-	-	Th
	(Tb)	Tb		Tb	(Tb)	(Tb)	Tb	Tb
(Yb)	(Yb)	(Yb)	(Yb)	Yb	(Yb)	Yb	Yb	(Yb)
			(Lu)	(Lu)	(Lu)	(Lu)	(Lu)	
(Nd)		(Nd)		(Nd)			(Nd)	
(Co)		(Co)						
				(Zn)				
				(Ce)				(Cr)
								(Rb)

TABLEAU XXIX

Dans la deuxième série d'analyses, on a obtenu des résultats en analyse non destructive pour trois échantillons (Ca 2A, Ca 2B, Ca 2C) et sur un de ces échantillons (Ca 2C), on a effectué après séparations chimiques les essais de reproductibilité. Les résultats des éléments dosés après séparations chimiques repris dans le tableau XXVIII, sont, les valeurs moyennes calculées dans le tableau précédent.

Après examen des tableaux XXVIII et XIX on peut faire les remarques suivantes :

On dose dans tous les échantillons en analyse instrumentale et après séparations chimiques le scandium, le strontium, le cerium et l'europium. Les résultats avant et après séparations chimiques concordent en général à moins de 10%.

On dose ou on détecte dans la plupart des échantillons le protactinium provenant du thorium, l'ytterbium, le terbium, le lutétium et le molybdène Le cobalt, le zinc, le cérium et le rubidium sont détectés dans certains échantillons.

On n'obtient pas de valeurs pour le barium à 216,1 KeV, quand on détecte la présence du terbium à 215,8 KeV.

b) Calcite synthétique provenant de la calcite naturelle à haute teneur de manganèse (Tableaux XXX et XXXI)

On a analysé quatre échantillons de calcite synthétique, trois dans la première série d'analyses (Ca 1A, Ca 1B, Ca 1C) et un dans la deuxième série (Ca 2D).

Pour chaque échantillon, on a obtenu des résultats après analyse non destructive de l'échantillon solide et les résultats correspondants après séparations chimiques. L'échantillon (Ca 2D) ayant servi à effectuer les essais de reproductibilité, les résultats des éléments dosés sont les valeurs moyennes calculées dans le tableau XXVII.

On dose dans la plupart des échantillons, en analyse instrumentale et après séparations chimiques, l'europium, le scandium, le cérium et le cobalt. Le terbium, l'ytterbium, le gadolinium et le fer sont soit dosés, soit détectés dans la plupart des échantillons tandis que le césium et le chrome sont seulement détectés dans certains de ceux-ci.

CALCITE SYNTHETIQUE PROVENANT DE LA CALCITE NATURELLE

RESULTATS OBTENUS POUR LE DOSAGE DES ELEMENTS DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES LONGUES

TABLEAU XXX

Eléments	CA 1A		CA 1B		CA 1C		CA 2D	
	solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif
CHROME	≤ 0,3	-	≤ 0,4	-	≤ 0,7	-	≤ 0,06	(0,02)
CERIUM	≤ 0,02	(0,011)	≤ 0,02	(0,011)	≤ 0,04	(0,012)	≤ 0,008	≤ 0,0002
RUBIDIUM	≤ 3	≤ 0,6	≤ 5	≤ 0,5	≤ 11	≤ 3	≤ 0,5	≤ 0,2
SCANDIUM	≤ 0,106	0,099	0,186	0,196	0,178	0,166	0,107	0,104
STRONTIUM	(0,1)	99	(69)	92	(80)	71	(43)	53
BARIUM	-	-	-	≤50	≤ 42	≤ 100	≤ 313	≤ 86
THORIUM	-	≤ 0,02	≤ 0,05	≤0,01	-	≤ 0,04	-	≤ 0,01
COBALT	0,12	0,10	0,13	0,14	(0,09)	0,1	0,073	0,069
FER	(46)	(30)	(32)	(32)	≤ 31	(28)	19	26
ZINC	-	(1,8)	-	5,4	-	6,4	-	1,0
CERIUM	3,5	(2,5)	6,4	5,1	5,4	4,4	3,5	2,7
YTTERBIUM	(0,2)	(0,2)	(0,3)	(0,3)	(0,4)	(0,3)	0,21	(0,2)
LUTETIUM	(0,3)	≤ 1,5	≤ 1,6	≤5	≤ 6	≤ 8	(0,12)	≤ 4
NEODYME	≤ 11	≤ 17	≤ 21	≤38	≤ 56	≤ 52	≤ 1	≤ 24
TERBIUM	(0,08)	(0,06)	0,18	0,16	0,17	(0,13)	0,09	0,08
GADOLINIUM	(1)	-	(2)	(2)	(2)	≤ 0,7	(1)	(1,7)
EUROPIUM	0,24	0,18	0,48	0,41	0,39	0,33	0,26	0,21
SAMARIUM	≤ 0,008	-	-	-	-	≤ 0,01	≤ 2	≤ 0,004

Les résultats sont exprimés en ppm

TABLEAU XXXI

LISTE DES ELEMENTS DOSES ET DETECTES DANS LA CALCITE SYNTHETIQUE A HAUTE TENEUR EN MANGANESE

Ca 1A		Ca 1B		Ca 1C		Ca 2D	
solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif
Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu
-	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc
Ce	(Ce)	Ce	Ce	Ce	Ce	Ce	Ce
Co	Co	Co	Co	(Co)	Co	Co	Co
-	(Zn)	-	Zn	-	Zn	-	Zn
(Sr)	Sr	(Sr)	Sr	(Sr)	Sr	(Sr)	Sr
(Tb)	(Tb)	Tb	Tb	Tb	(Tb)	Tb	Tb
(Yb)	(Yb)	(Yb)	(Yb)	(Yb)	(Yb)	Yb	(Yb)
(Gd)	-	(Gd)	(Gd)	(Gd)		(Gd)	(Gd)
(Fe)	(Fe)	(Fe)	(Fe)		(Fe)	Fe	Fe
	(Cs)		(Cs)		(Cs)		(Cr)

Avant les séparations chimiques, on n'obtient pas de valeur pour le dosage du zinc à cause de la présence de l'europium dans la région de 1115 KeV et du strontium à 515 KeV. Il en est de même pour le barium et le thorium à cause de la présence du terbium.

Le strontium qui n'est que détecté en analyse instrumentale est toujours dosé après séparations chimiques.

c) Calcite synthétique à basse teneur de manganèse

(Tableaux XXXII et XXXIII)

Trois échantillons ont été analysés dans la première série d'analyses (Ca 1A, Ca 1B, Ca 1C) et dans la deuxième série, l'échantillon Ca 2E a servi aux éssais de reproductibilité.

Pour chaque échantillon, on a les résultats en analyse instrumentale et après séparations chimiques.

Dans tous les échantillons, on dose en analyse instrumentale et après séparations chimiques, le scandium, le cobalt et le fer. Les résultats avant et après séparations chimiques concordent en général à moins de 10%.

Après séparations chimiques, on dose l'europium qui n'était souvent que détecté précédemment, le strontium et le zinc, ces deux éléments ne pouvant être dosés dans la plupart des échantillons avant les séparations chimiques à cause des activités dûes au fer dans la région 511 KeV et au scandium à 1120 KeV. On détecte ou on dose dans certains échantillons le cérium, l'ytterbium, le lutétium, le terbium le chrome et le barium.

CALCITE SYNTHETIQUE A BASSE TENEUR DE MANGANESE

RESULTATS OBTENUS POUR LE DOSAGE DES ELEMENTS DONNANT NAISSANCE A DES RADIOISOTOPES DE PERIODES LONGUES

TABLEAU XXXII

Eléments	CA 1A		CA 1B		CA 1C		CA 2E	
	solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif
CHROME	≤ 0,2	-	(0,2)	(0,3)	≤ 0,25	-	(0,13)	0,09
CERIUM	≤ 0,02	≤ 0,003	≤ 0,02	≤ 0,001	≤ 0,01	(0,004)	≤ 0,002	(0,0005)
RUBIDIUM	≤ 1,4	≤ 0,3	≤ 1,5	≤ 0,2	≤ 5	≤ 0,7	≤ 0,3	≤ 0,2
SCANDIUM	0,016	0,013	0,013	0,014	0,017	0,014	0,0057	0,0050
STRONTIUM	-	468	-	427	-	449	252	232
BARIUM	≤ 19	≤ 33	≤ 30	≤ 37	(56)	≤ 17	≤ 4	≤ 88
THORIUM	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,01	≤ 0,03	≤ 0,06	≤ 0,004	≤ 0,002
COBALT	0,56	0,55	0,53	0,49	0,49	0,48	0,226	0,213
FER	216	200	103	103	107	99	87	81,5
ZINC	(6,5)	10	-	56	-	28	-	0,60
CERIUM	(0,14)	0,1	≤ 0,08	(0,09)	≤ 0,1	≤ 0,06	≤ 0,02	(0,04)
YTTERBIUM	(0,03)	(0,02)	(0,02)	(0,02)	≤ 0,04	(0,03)	≤ 0,03	≤ 0,005
LUTETIUM	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,1	(0,02)	-	≤ 1	≤ 0,02	≤ 0,5
NEODYME	≤ 2	≤ 1	≤ 4	≤ 1	≤ 15	≤ 8	≤ 0,5	≤ 2
TERBIUM	≤ 0,02	(0,004)	(0,005)	(0,005)	≤ 0,01	≤ 0,006	(0,003)	(0,0025)
GADOLINIUM	≤ 0,6	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,06	≤ 0,1	≤ 0,04
EUROPIUM	(0,007)	0,0076	(0,009)	0,0095	(0,01)	0,007	0,005	0,004
SAMARIUM	≤ 0,008	≤ 0,003	≤ 0,005	-	≤ 0,005	≤ 0,002	≤ 0,001	≤ 0,0005

Les résultats sont exprimés en ppm

TABLEAU XXXIII

LISTE DES ELEMENTS DOSES ET DETEXTES DANS LA CALCITE SYNTHETIQUE A BASSE TENEUR DE MANGANESE

Ca 1A		Ca 1B		Ca 1C		Ca 2E	
solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif	solide	destructif
Sc	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc	Sc
Co	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Co
Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
-	Sr	-	Sr	-	Sr	Sr	Sr
(Eu)	Eu	(Eu)	Eu	(Eu)	Eu	Eu	Eu
(Zn)	Zn	-	Zn	-	Zn	-	Zn
						(Cr)	Cr
(Ce)	Ce		(Ce)				(Ce)
(Yb)	(Yb)	(Yb)	(Yb)		(Yb)		
	(Tb)	(Tb)	(Tb)			(Tb)	(Tb)
			(Lu)				
				(Ba)			

CONCLUSIONS

Dans notre travail, nous avons étudié les principes à appliquer et la marche à suivre lors de la mise au point et l'exécution de schémas d'analyse. Certaines techniques telles que l'utilisation d'un moniteur de flux lors de l'irradiation de l'échantillon dans le réacteur, de séparateurs minéraux pour les séparations chimiques et d'un programme de calculateur électronique pour le traitement des spectres γ obtenus à l'aide d'un détecteur au Ge(Li), nous ont paru particulièrement utiles pour conduire cette étude.
En résumé, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

a) L'utilisation d'un moniteur de flux unique (cobalt) lors de l'irradiation de l'échantillon en remplacement des standards des éléments à doser apporte un gain de temps considérable que ce soit avant ou après l'irradiation. Cette méthode est applicable lorsque les conditions de spectre de neutrons dans le réacteur sont constantes ce qui fût le cas dans le réacteur utilisé pour ce travail.
Au cours des différentes analyses, nous avons pu vérifier la validité de la méthode et, en particulier, nous avons constaté qu'il était important de respecter rigoureusement des dispositions géométriques bien définies pour la mesure des échantillons.

b) Les résultats d'un grand nombre d'essais effectués à l'aide des séparateurs minéraux dans différents milieux, ayant été rassemblés précédemment dans une "bibliothèque d'information", nous avons constaté que ce type de bibliothèque est facilement exploitable pour l'élaboration de schémas d'analyse. Ceci permet en particulier de limiter le nombre d'essais préliminaires de séparations chimiques.
Une "bibliothèque d'information" dans laquelle seraient inclues des données relatives à d'autres types de séparations chimiques, devrait permettre d'élargir les champs d'investigation tout en appliquant les principes décrits dans ce travail.
De plus, l'utilisation des séparateurs minéraux pour les séparations chimiques nous a permis de simplifier notablement les manipulations au cours de l'exécution

des différents schémas et dans un stade plus avancé, permettrait une automatisation des analyses radiochimiques.

c) Les spectres γ étant obtenus avec un détecteur au Ge(Li), l'utilisation d'un programme d'ordinateur analysant ces spectres à l'aide d'une "librairie orientée" selon le type particulier des échantillons à étudier présente les avantages suivants :

- Diminution du temps d'utilisation de l'ordinateur, celui-ci ne recherchant et ne traitant les pics que dans les régions du spectre indiquées par la librairie et non dans tous le spectre

- La librairie dressée par l'analyste lui-même laisse à ce dernier la liberté de choix des radioisotopes nécessaires pour doser les éléments demandés. Ceci simplifie l'analyse des spectres tout en assurant à l'analyste une plus grande confiance dans les résultats obtenus.

De plus nous avons constaté que pour déterminer les limites d'un pic et pour en calculer sa surface, il était préférable d'utiliser les valeurs des contenus des canaux après lissage du spectre.

En pratique, nous avons appliqué cette méthodologie à la mise au point de schémas d'analyse permettant de doser une trentaine d'impuretés dans le métal aluminium et une vingtaine d'impuretés dans de la calcite.

a) Pour l'aluminium, nous avons utilisé deux schémas généraux de séparations, à savoir : le premier pour les éléments produisant des radioisotopes de périodes moyennes et courtes c'est-à-dire comprises entre deux heures et trois jours et le second pour les éléments produisant des radioisotopes dont la période est supérieure à trois jours.
Nous avons analysé des échantillons de trois qualités différentes.
En appliquant le schéma de séparations des radioisotopes de périodes moyennes, nous effectuons en un jour une analyse sans séparations chimiques et une analyse radiochimique pour un échantillon, les mesures d'activité s'effectuant au cours des trois nuits successives. En appliquant le schéma des radioisotopes de périodes longues, nous pouvons exécuter l'analyse sans séparations et avec séparations chimiques de trois échantillons en une semaine.

Pour vérifier l'exactitude des résultats obtenus, nous avons comparé nos résultats d'analyse avec ceux obtenus par le laboratoire du Centre d'Etude de Chimie Métallurgique de Vitry-Sur-Seine, pour des échantillons provenant d'un même barreau d'aluminium Super-Suisse. Les résultats se sont révélés en bonne concordance.

b) Dans le cas de la calcite, nous avons seulement dosé les impuretés donnant naissance à des radioisotopes de périodes supérieures à trois jours et nous avons analysé des échantillons de trois types différents.
Nous pouvons en une semaine, exécuter l'analyse sans séparations et avec séparations chimiques de trois échantillons.

En conclusion, la méthodologie d'analyse basée sur les techniques ci-dessus, nous a permis d'apporter quelques éléments qui contribuent à une simplification et à une plus grande rapidité dans la mise au point et l'exécution de schémas d'analyse.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H.D. BUENAFAMA
Colloque International du C.N.R.S. sur l'analyse par activation
(C 31) Saclay (1972)

(2) M. TREUIL, H. JAFFREZIC, N. DESCHAMPS, C. DERRE, F. GUICHARD, J.L. JORON, B. PELLETIER, S. NOVOTNY
Colloque International du C.N.R.S. sur l'analyse par activation
(C 28) Saclay (1972)

(3) N. DESCHAMPS, C. SABOURAUD, I. N. BOURRELY, J.C. TOURAY, M. TREUIL
Colloque International du C.N.R.S. sur l'analyse par activation
(C 26) Saclay (1972)

(4) M. FEDOROFF
Conférence Internationale sur les tendances modernes de l'analyse par activation (M 1) Saclay (1972)

(5) F. GIRARDI
International Conference on Modern Trends on Activation Analysis
Gaithersburg, Mol. N.B.S. - Spec. Publ. - 312 (Vol 1) (1969)

(6) G. GUZZI, J. PAULY, F. GIRARDI, B. DORPEMA
Rapport EURATOM EUR 3469e (1967)

(7) G. BERTOZZI, F. GIRARDI, G. GUZZI, G. DI COLA
Conférence Internationale sur les tendances modernes de l'analyse par activation. Saclay (1972)

(8) A. BORELLA, G. GUZZI
Rapport EURATOM EUR 531 (1964)

(9) H.P. YULE
J. Radioanal. Chem. 15 (1973) 695-705

(10) G. GUZZI, J. CUYPERS
Rapport EURATOM EUR 5117e (1975)

(11) A. SAVITZKY, M.J.E. GOLAY
Anal. Chem. 36, 1627 (1964)

(12) D.F. COVELL
Anal. Chem. 31 1785 (1959)

(13) J. PAULY, G. GUZZI, F. GIRARDI, A. BORELLA
Nucl. Instr. and Methods, 42 (1966) 15.

(14) P. MOINIL, J. PIRE
Rapport EURATOM EUR 2280 f (1965)

(15) G. GUZZI, G. BERTOZZI, F. GIRARDI, G. DI COLA
Rapport EURATOM EUR 5045 f (1973)

(16) F. GIRARDI, R. PIETRA, E. SABBIONI
Rapport EURATOM EUR 4287 e (1969)

(17) C.B. AMPHLETT
Inorganic Ion Exchangers (Elsevier Amsterdam(1964))

(18) F. GIRARDI, E. SABBIONI
J. Radioanal. Chem. 1 (1968) 169

(19) I.N. BOURRELY, C. CLEYRERGUE, N. DESCHAMPS, H. JAFFREZIC, B. VIALATTE, S. ALEXANDROV, H.N. BARRANDON
Radiochemical Radioanal. Letters 5 (1-2) 43-49 (1970)

(20) Ch. CLEYRERGUE, N. DESCHAMPS
Colloque International du C.N.R.S. sur l'analyse par activation (C 11) Saclay (1972)

(21) Ch. CLEYRERGUE
Thèse Paris-Sud (1973)

(22) J. CUYPERS, F. GIRARDI; F. MOUSTY
J. Radioanal. Chem. 17 (1973) 115-125

(23) F. GIRARDI, G. GUZZI, G. DI COLA
J. Radioanal. Chem. 6 (1970) 359

(24) F. GIRARDI, G. GUZZI, J. PAULY
Anal. Chem. 36, 1588 (1964)

(25) F. GIRARDI, G. GUZZI, J. PAULY
Anal. Chem. 37, 1085 (1965)

(26) F. DE CORTE, A. SPEECKE, J. HOSTE
J. Radioanal. Chem. 3 (1969) 205-215

(27) Y. BELOT, T. MARINI
Colloque international du C.N.R.S. sur l'analyse par activation (C 62) Saclay (1972)

(28) A. ALIAN, H.J. BORN, J.L. KIM
Conférence internationale sur les tendances modernes de l'analyse par actibation (M 10) Saclay (1972)

(29) P. ALBERT
Proc. Intern. Conf. on Modern Trends in Activation Analysis, College Station, Texas, 1961 p. 86.

(30) F. GIRARDI, R. PIETRA
Rapport EURATOM, EUR 279 e (1963)

(31) A. LESBATS
Ann. Chim. 3 , 293, 1968

(32) A. LESBATS
Ann. Chim. 40, 586, 1968

(33) PH. ALBERT,
L'analyse par radioactivation. Série Application des Sciences Nucléaires.
Ed. A; De Visscher (1964)

(34) G. CHARLOT
Les méthodes de la chimie. analytique : Analyse quantitative minérale.
Masson et Cie - Paris 1961

(35) F.A. KRAUS, F. NELSON
Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses at. Energy 1955, 7 (1956) 113-125

(36) N. DESCHAMPS
Communication personnelle

(37) R. DAMS, F. ADAMS
J. Radioanal. Chem. 4 (1970) 311-323

(38) R. DAMS, F. ADAMS
Radiochimica Acta 10, 1-11 (1968)

(39) J. BLOURI, M. FEDOROFF, G. REVEL
Colloque international du C.N.R.S. sur l'analyse par activation
(C 15) Saclay (1972)

(40) B. MAZIERE, A. GAUDRY, W. STAWILEWICZ, D. COMAR
J. Radioanal. Chem. 16 (1973) 281-296

(41) G. ERDTMANN
J. Radioanal. Chem. 10 (1972) 137-138

(42) Y. LACROIX
Analyse Chimique. Interprétation des résultats par le calcul statistique. Masson et Cie, Paris 1962.